

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade d'Ingénieur-Docteur

par

PENG CHUNG-MING

Ingénieur-Chimiste I. C. S.

I^{re} Thèse:

**Action de l'acide borique sur les chlorures
et les nitrates de quelques métaux.**

II^{me} Thèse:

Propositions données par la Faculté.

11 FEVR 1935

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL Président.

RIBAUD {
GAULT { Examineurs.

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade d'Ingénieur-Docteur

par

PENG CHUNG-MING

Ingénieur-Chimiste I. C. S.

I^{re} Thèse:

**Action de l'acide borique sur les chlorures
et les nitrates de quelques métaux.**

II^{me} Thèse:

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL Président.

RIBAUD { Examineurs.
GAULT }

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

Doyen honoraire.....M. MOLLIARD.

Doyen.....C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Professeurs honoraires.....	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.
	H. LEBESGUE.	E. GOURSAT.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.
	A. LEDUC.	GUILLET.
	Emile PICARD.	PÉCHARD.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET	T	Electrotechnique générale.	Eugène BLOCH ...	T	Physique théorique et physique céleste.
G. BERTRAND	T	Chimie biologique.	G. BRUHAT		Physique.
N	T	Physique générale.	E. DARMOIS		Physique.
M. CAULLERY	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DEBIERNE		Radioactivité.
G. URBAIN	T	Chimie générale.	A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).
Emile BOREL	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	L. DUNOYER		Optique appliquée.
N	T	Aviation.	A. GUILLIERMOND .	T	Botanique (P. C. B.)
Jean PERRIN	T	Chimie physique.	M. JAVILLIER		Chimie biologique.
H. ABRAHAM	T	Physique.	L. JOLEAUD		Paléontologie.
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY		Zoologie.
M. MOLLIARD	T	Physiologie végétale.	N		Chimie physique.
L. LAPICQUE	T	Physiologie générale.	F. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
E. VESSIOT	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.
A. COTTON	T	Physique.	Ch. JACOB	T	Géologie.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	P. PASCAL	T	Chimie minérale.
Charles FABRY	T	Physique.	M. FRÉCHET	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.
Charles PÉREZ ...	T	Zoologie.	E. ESCLANGON	T	Astronomie.
Léon BERTRAND ...	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	M ^{me} RAMART-LUCAS		Chimie organique.
E. BLAISE	T	Chimie organique.	H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
R. LESPIEAU	T	Théories chimiques.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER	T	Physiologie comparée.	PAUTHENIER		Physique (P. C. B.)
E. RABAUD	T	Biologie expérimentale.	DE BROGLIE	T	Théories physiques.
N	T	Botanique.	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
N	T	Chimie appliquée.	P. JOB		Chimie générale.
M. GUICHARD		Chimie minérale.	LABROUSTE		Physique du globe.
Paul MONTEL	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	PRENANT		Zoologie.
P. WINTREBERT ...	T	Anatomie et histologie comparées.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM ...	T	Botanique.	BOHN		Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSQ	T	Biologie maritime.	COMBES		Sciences natur. (P.C.B.)
G. JULIA	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	GARNIER		Calcul différentiel.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	PÉRÈS		Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY ..		Pétrographie.	HACKSPILL		Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER		Physiologie générale.
A. DENJOY	T	Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT		Technique aéronautique.
L. LUTAUD	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
			G. RIBAUD	T	Hautes températures.
			CHAZY		Mécanique rationnelle.
			CROZE		Physique.
			GAULT		Chimie (P. C. B.).
			DUPONT		Chimie (P. C. B.).
			LANQUINE		Géologie.
			VALIRON		Mathématiques générales

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK

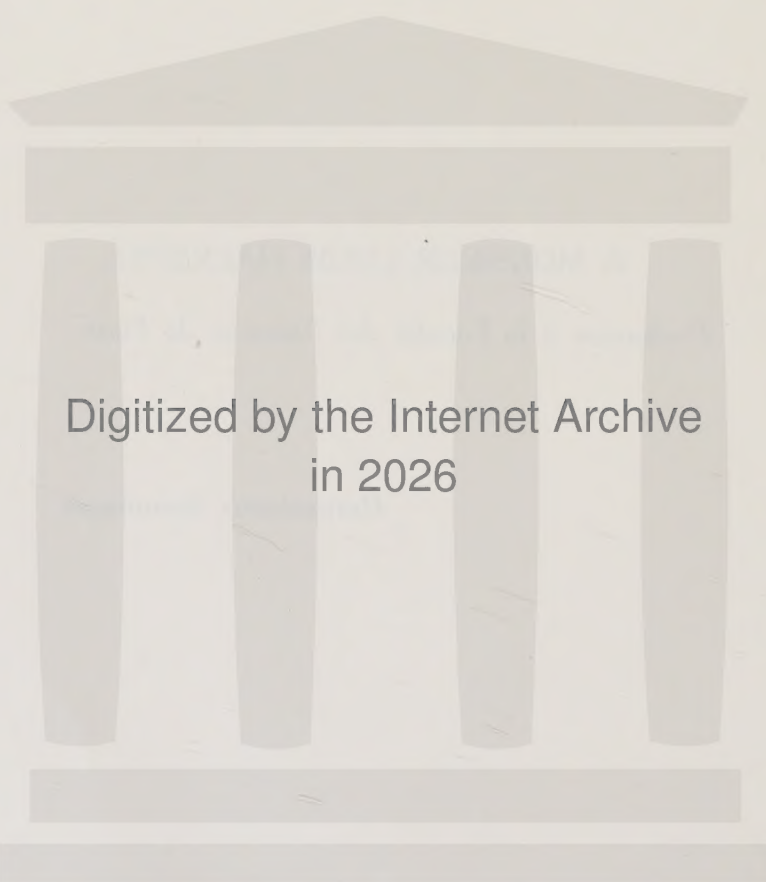


A MES PARENTS

A MONSIEUR LOUIS HACKSPILL

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Respectueux hommages.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR A. P. ROLLET

ACTION DE L'ACIDE BORIQUE SUR LES CHLORURES ET LES NITRATES DE QUELQUES METAUX

INTRODUCTION

A chaud l'acide borique déplace facilement de leurs sels les acides volatils. C'est ainsi qu'il agit en particulier sur les chlorures alcalins. Cette réaction a déjà été étudiée par quelques auteurs (1 à 8). On peut de cette manière préparer facilement des borates.

En solution, l'acide borique est un acide très faible. Il est de plus assez peu soluble dans l'eau à la température ordinaire. On peut donc obtenir les sels des acides forts par action directe de ces acides sur les borates. Nous citerons comme exemple de réactions de ce genre le brevet suivant (9) qui concerne la préparation de nitrate de potassium. On fait agir à chaud l'acide borique sur le chlorure de potassium. Le pentaborate obtenu est dissous dans l'eau puis traité par l'acide nitrique. La petite quantité d'acide borique qui reste en solution est éliminée par formation d'un borate insoluble, et on obtient finalement une solution de nitrate de potassium, d'où il est facile de retirer ce sel.

Les borates peuvent donc en dehors de leur intérêt propre présenter celui d'une étape intermédiaire dans une fabrication.

Nous nous sommes proposé l'étude générale de l'action directe de l'acide borique sur les sels d'acides volatils. Nous nous sommes limité d'ailleurs aux chlorures et aux nitrates.

Dans le cadre de cette étude assez générale nous avons tout particulièrement porté notre attention sur la préparation de borates de sodium par l'action de l'acide borique sur le

chlorure de sodium. Le problème de la séparation du borate nous a amené à une étude du système ternaire: eau-chlorure de sodium-pentaborate de sodium.

Notre travail se divisera en quatre chapitres.

Chapitre I. — Action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates de sodium et de potassium.

Chapitre II. — Action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates alcalino-terreux.

Chapitre III. — Action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates des autres métaux.

Chapitre IV. — Système ternaire: eau-chlorure de sodium-pentaborate de sodium.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Strasbourg. Si à la suite du départ de M. le professeur Hackspill pour la Sorbonne, j'ai été trop tôt privé de ses conseils, les marques de l'intérêt qu'il m'a toujours porté, n'ont cependant point été interrompues. Je suis heureux de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance.

M. A. P. Rollet a bien voulu s'intéresser à mes travaux et me guider de ses conseils éclairés. Qu'il me soit permis de le remercier ici de la complaisance et de la sympathie qu'il n'a cessé de me témoigner.

CHAPITRE I.

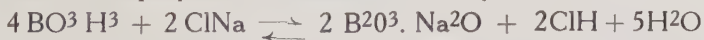
ACTION DE L'ACIDE BORIQUE SUR LES CHLORURES ET NITRATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM.

§ 1. — En 1860 Tate (1) a signalé la décomposition au rouge du chlorure de sodium par l'acide borique. Comme ce dernier corps se déshydrate très vite à la température du rouge, la réaction s'arrête bientôt et l'anhydride borique est sans action sur le chlorure.

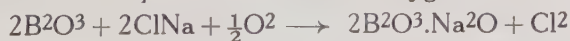
Quelques années plus tard Dimetrio Schmid (2) a proposé cette réaction pour la fabrication industrielle du borax.

C'est Warren (3) qui le premier en 1893 comprit la nécessité d'utiliser la vapeur d'eau pour pousser la réaction plus loin. Il prétend avoir obtenu du diborate de sodium anhydre dans la cornue et de l'acide chlorhydrique pur dans le condenseur. Notons aussi vers la même époque une étude de la réaction par Mendini (4).

En 1910 Levi et ses collaborateurs Costellani, Garavani (5) ont admis que la réaction forme du diborate de sodium, et frappés par la faiblesse du rendement 15 %, ont cherché à l'expliquer en admettant un équilibre:



La décomposition de ClNa devient de plus en plus difficile et finit par s'arrêter quand la proportion de diborate $2\text{B}^2\text{O}^3. \text{Na}^2\text{O}$ croît. Ces auteurs ont observé en outre la libération d'une petite quantité de chlorure qui serait dûe à la réaction suivante qui fait intervenir l'oxygène de l'air:



Récemment (en 1931) l'action de l'acide borique sur les chlorures alcalins a été étudiée par Hackspill, Rollet et Andrès (6). Ces auteurs opèrent dans un courant de vapeur d'eau et cherchent à avoir une réaction complète. L'acide

chlorhydrique libéré est en effet entraîné par le courant de vapeur d'eau et quitte le champ de la réaction.

Les résultats obtenus par ces auteurs peuvent être résumés ainsi. Dans le cas du chlorure de potassium, en opérant entre 110 et 500°, on voit la réaction tendre vers la formation de pentaborate: $5 B^2 O^3 . K^2 O$. Si l'action de la vapeur d'eau se prolonge et si la température est élevée (voisine de 500°) le borate formé est hydrolysé et perd tout doucement de l'anhydride borique. On peut arriver à la longue, d'après ces auteurs, à un borate inférieur au diborate, peut-être le monoborate: $B^2 O^3 . K^2 O$.

Avec le chlorure de sodium, on obtient aussi un pentaborate $5 B^2 O^3 . Na^2 O$. Mais ce borate est bien moins stable dans les conditions de l'expérience que le sel de potassium et on tend bien plus vite vers un borate moins riche en anhydride borique.

Les auteurs ont étendu leurs essais aux nitrates alcalins.

Le nitrate de potassium se comporte comme le chlorure. Le nitrate de sodium donne directement le triborate $3 B^2 O^3 . Na^2 O$.

Frappés par ce dernier fait, Hackspill, Rollet et Andrès ont admis que le pentaborate de sodium qui se forme lors de l'action de l'acide borique sur le chlorure, est stabilisé par l'excès du chlorure de sodium et ils ont conclu à l'existence probable d'un chloro-pentaborate de sodium de formule: $[5 B^2 O^3 . Na^2 O] ^2 . ClNa$.

Ces auteurs ont bien noté le fait suivant. La réaction entre l'acide borique et le chlorure alcalin (ou le nitrate) est une réaction qui se passe en milieu solide. Le contact entre les substances réagissantes est donc des plus médiocres. Pour avoir une réaction approximativement complète il faut alors opérer avec un excès considérable de l'un des corps réagissants. C'est ainsi qu'ils ont été amenés à travailler avec des proportions très variables d'acide borique et de sel alcalin. Les résultats ont surtout été clairs soit dans le cas d'un gros excès de sel, soit avec un excès considérable d'acide borique.

Tous les auteurs qui se sont précédemment occupés de la question, en particulier Levi, ne semblent pas avoir tenu

compte de ce fait: les proportions entre les corps mise à réagir jouent un rôle considérable.

§ 2. — Dispositifs expérimentaux.

Nous avons repris l'étude de l'action à chaud de l'acide borique sur les chlorures et les nitrates de sodium et de potassium.

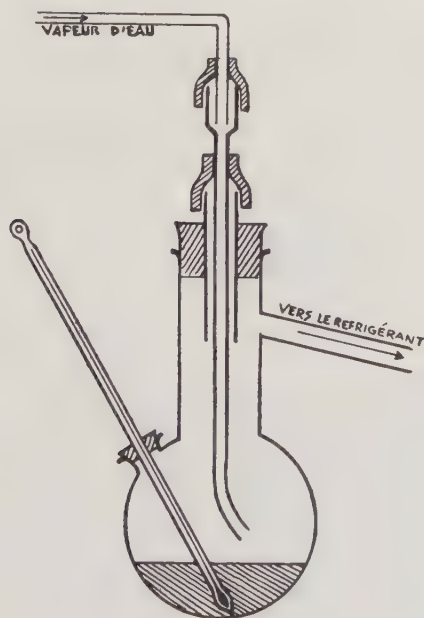


Fig. 1.

Les dispositifs expérimentaux qui nous ont servi sont largement inspirés de celui décrit dans la thèse d'Andrès (7) et dans une publication de Rollet et Andrès (8).

A. Travail aux températures inférieures à 350°.

L'appareil (fig. 1) où se fait la réaction se compose d'un ballon en verre pyrex muni de deux tubulures latérales, dont une communique avec un réfrigérant Liebig qui débouche par un tube effilé dans une capsule où se fait le titrage des acides distillés. L'autre tubulure permet d'introduire un thermomètre.

tre qui se trouve en contact avec les substances mises en œuvre. La vapeur d'eau arrive par un tube central qui porte deux joints en caoutchouc permettant une rotation du tube autour de son axe. On peut ainsi pendant la réaction atteindre les diverses portions de substance avec la vapeur sèche. La vapeur d'eau est fournie par une petite chaudière chauffée électriquement. On surchauffe légèrement cette vapeur afin de la rendre sèche. Le ballon est chauffé par un bain de sable.

B. Travail aux températures comprises entre 100° et 600°.

L'appareil (fig. 2) se compose d'un tube en verre pyrex muni à la partie supérieure d'une tubulure latérale pour la

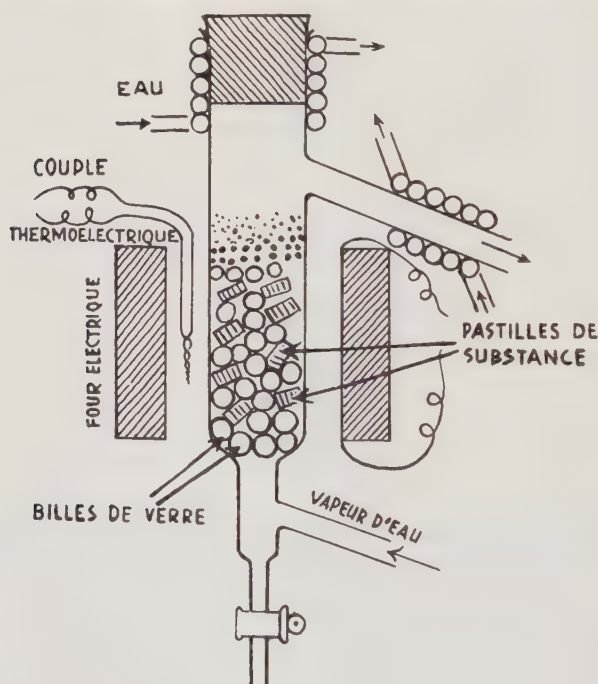


Fig. 2.

sortie dans le réfrigérant de la vapeur d'eau entraînant les acides. La partie inférieure comporte un tube plus étroit auquel est soudé latéralement un tube qui est raccordé au sur-

chauffeur de vapeur par un joint d'amiante et de silicate de sodium. La partie inférieure du tube de réaction est remplie avec des billes de verre perforées au-dessus desquelles sont placées les pastilles faites avec des mélanges du sel à étudier et de l'acide borique. Enfin vers le haut du tube se trouve une couche de chlorure de sodium fondu et concassé recouvrant les pastilles. Cette couche est destinée à arrêter l'acide borique s'échappant du milieu où se fait la réaction.

Les bouchons en caoutchouc pour la fermeture du tube de réaction et pour le raccord de la tubulure latérale au réfrigérant sont protégés par un serpentín de plomb parcouru par un courant d'eau froide.

Le surchauffeur de vapeur d'eau est constitué par un tube de cuivre enroulé en spirale et chauffé par un Mecker. Il est recouvert extérieurement par un cône de fer. Le chauffage du tube à réaction est réalisé par un four électrique.

C. Détermination de la température.

Dans le montage A, la température est lue directement sur un thermomètre en verre de léna. Dans le montage B, on détermine la température au moyen d'un couple thermoélectrique (couple de nichrome ATE-BTE). La soudure est placée dans le four électrique contre le tube à réaction. Un galvanomètre est relié au couple. L'étalonnage est réalisé en utilisant comme repères thermométriques les points d'ébullition de l'eau et du soufre et le point de fusion du chlorure de sodium.

D. Méthodes d'analyse.

1) **Cas d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide borique.** Pendant la réaction l'acide chlorhydrique déplacé par l'acide borique et l'acide borique lui-même (ce dernier partiellement) sont entraînés dans le distillat. On titre d'abord l'acide chlorhydrique avec une solution normale de soude caustique en présence d'héliantine; ensuite on dose l'acide borique dans le même distillat à des intervalles régu-

liers en ajoutant de la glycérine préalablement neutralisée en présence de la phénolphtaléine servant d'indicateur.

2). **Cas d'un borate alcalin en présence d'un excès de chlorure.** Dans le cas des chlorures ou nitrates alcalins, le résidu est soluble. On titre l'alcalinité par une solution normale d'acide chlorhydrique avec l'héliantine comme indicateur et on titre l'acide borique avec de la soude normale en présence de glycérine et de phénolphtaléine.

On détermine ainsi la formule du borate sans être gêné par l'excès du sel que l'on a traité par l'acide borique. La formule du borate est donnée par le rapport moléculaire entre l'anhydride borique et l'alcali.

§ 3 . — Action de l'acide borique sur le chlorure et le nitrate de potassium.

Comme l'a fait remarquer Andrès dans sa thèse (7), la réaction qui se produit entre l'acide borique et un chlorure alcalin a tendance à ne pas être complète et il peut rester en fin d'opération du chlorure et de l'acide qui n'ont pas réagi l'un sur l'autre.

On peut atténuer cet inconvénient en travaillant avec un excès considérable soit d'acide borique soit de chlorure.

On exprime la composition du mélange d'acide et de chlorure mis en œuvre par le rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{CLK}$

Dans une première série d'essais nous travaillons avec un rapport compris entre 0,5 et 0,1. Puisqu'il se forme d'après Andrès un pentaborate, cela signifie que nous avons entre 10 et 50 fois plus de chlorure de potassium qu'il n'en faut théoriquement.

Le mélange est chauffé dans le ballon représenté par la figure 1 et on fait arriver un léger courant de vapeur d'eau. Vers 110° on commence à voir apparaître de l'acide chlorhydrique dans la capsule où la vapeur d'eau condensée est recueillie. Vers 140° le dégagement est abondant et cesse complètement au bout d'une demi-heure environ. De l'acide borique est entraîné par le courant de vapeur d'eau, et continue

à venir pendant un certain temps après la fin du dégagement de ClH .

Cet acide borique qui continue à se dégager pendant une heure ou deux, correspond surtout à une partie qui s'était sublimée au début de la réaction et qui était venue se condenser dans le col du ballon. Le courant de vapeur d'eau finit par entraîner dans la capsule de titrage cet acide borique qui s'est ainsi échappé du milieu où la réaction se produit.

Quand le dégagement d'acide borique est terminé on calcule d'après l'acide chlorhydrique libéré (qui donne la quantité de chlorure transformé en borate) et d'après l'acide borique recueilli (qui donne par différence l'acide borique entré en réaction) la formule du borate formé. L'analyse chimique du résidu permet de contrôler ce calcul.

Nous ne nous étendrons pas sur les résultats que nous avons obtenus; ils vérifient entièrement ceux d'Andrès: il se forme un pentaborate $5\text{B}^2\text{O}^3 \cdot \text{K}^2\text{O}$.

Il en est de même quand on traite le nitrate de potassium par l'acide borique.

§ 4. — Action de l'acide borique sur le chlorure et le nitrate de sodium

Les premiers essais ont été conduits comme ceux qui ont trait au chlorure de potassium; nous avons opéré à des températures comprises entre 150 et 300° , en présence d'un excès de chlorure.

La réaction marche comme dans le cas du chlorure de potassium si la température ne dépasse pas 200° . Le calcul et l'analyse indiquent qu'il s'est formé le pentaborate $5\text{B}^2\text{O}^3 \cdot \text{Na}^2\text{O}$.

Comme différence avec ce qui se passe dans le cas du chlorure de potassium, on peut noter que la réaction paraît un peu plus lente, et si on dépasse la température 200° , la réaction au lieu de s'arrêter nettement (il ne se dégage plus ni acide borique ni acide chlorhydrique) donne un dégagement lent et continu d'acide borique. Le pentaborate for-

liers en ajoutant de la glycérine préalablement neutralisée en présence de la phénolphthaléine servant d'indicateur.

2). **Cas d'un borate alcalin en présence d'un excès de chlorure.** Dans le cas des chlorures ou nitrates alcalins, le résidu est soluble. On titre l'alcalinité par une solution normale d'acide chlorhydrique avec l'héliantine comme indicateur et on titre l'acide borique avec de la soude normale en présence de glycérine et de phénolphthaléine.

On détermine ainsi la formule du borate sans être gêné par l'excès du sel que l'on a traité par l'acide borique. La formule du borate est donnée par le rapport moléculaire entre l'anhydride borique et l'alcali.

§ 3 . — Action de l'acide borique sur le chlorure et le nitrate de potassium.

Comme l'a fait remarquer Andrès dans sa thèse (7), la réaction qui se produit entre l'acide borique et un chlorure alcalin a tendance à ne pas être complète et il peut rester en fin d'opération du chlorure et de l'acide qui n'ont pas réagi l'un sur l'autre.

On peut atténuer cet inconvénient en travaillant avec un excès considérable soit d'acide borique soit de chlorure.

On exprime la composition du mélange d'acide et de chlorure mis en œuvre par le rapport moléculaire $\frac{\text{BO}^3\text{H}^3}{\text{CLK}}$

Dans une première série d'essais nous travaillons avec un rapport compris entre 0,5 et 0,1. Puisqu'il se forme d'après Andrès un pentaborate, cela signifie que nous avons entre 10 et 50 fois plus de chlorure de potassium qu'il n'en faut théoriquement.

Le mélange est chauffé dans le ballon représenté par la figure 1 et on fait arriver un léger courant de vapeur d'eau. Vers 110° on commence à voir apparaître de l'acide chlorhydrique dans la capsule où la vapeur d'eau condensée est recueillie. Vers 140° le dégagement est abondant et cesse complètement au bout d'une demi-heure environ. De l'acide borique est entraîné par le courant de vapeur d'eau, et continue

à venir pendant un certain temps après la fin du dégagement de ClH .

Cet acide borique qui continue à se dégager pendant une heure ou deux, correspond surtout à une partie qui s'était sublimée au début de la réaction et qui était venue se condenser dans le col du ballon. Le courant de vapeur d'eau finit par entraîner dans la capsule de titrage cet acide borique qui s'est ainsi échappé du milieu où la réaction se produit.

Quand le dégagement d'acide borique est terminé on calcule d'après l'acide chlorhydrique libéré (qui donne la quantité de chlorure transformé en borate) et d'après l'acide borique recueilli (qui donne par différence l'acide borique entré en réaction) la formule du borate formé. L'analyse chimique du résidu permet de contrôler ce calcul.

Nous ne nous étendrons pas sur les résultats que nous avons obtenus; ils vérifient entièrement ceux d'Andrès: il se forme un pentaborate $5\text{B}^2\text{O}^3, \text{K}^2\text{O}$.

Il en est de même quand on traite le nitrate de potassium par l'acide borique.

§ 4. — Action de l'acide borique sur le chlorure et le nitrate de sodium

Les premiers essais ont été conduits comme ceux qui ont trait au chlorure de potassium; nous avons opéré à des températures comprises entre 150 et 300° , en présence d'un excès de chlorure.

La réaction marche comme dans le cas du chlorure de potassium si la température ne dépasse pas 200° . Le calcul et l'analyse indiquent qu'il s'est formé le pentaborate $5\text{B}^2\text{O}^3, \text{Na}^2\text{O}$.

Comme différence avec ce qui se passe dans le cas du chlorure de potassium, on peut noter que la réaction paraît un peu plus lente, et si on dépasse la température 200° , la réaction au lieu de s'arrêter nettement (il ne se dégage plus ni acide borique ni acide chlorhydrique) donne un dégagement lent et continu d'acide borique. Le pentaborate for-

libéré réagit sur l'excès de chlorure et produit le dégagement continue d'acide chlorhydrique.

Dans le but de voir jusqu'où irait la décomposition par la vapeur d'eau du borate de sodium, sans pour cela prolonger pendant plusieurs jours une même expérience, nous avons traité par un courant de vapeur d'eau le monoborate de sodium $B_2O_3 \cdot Na_2O$. L'expérience a été faite à la température de 500° . Au bout de 40 heures nous sommes arrivé à la composition: $0,82 B_2O_3 \cdot Na_2O$. La décomposition bien qu'alors très lente, va donc plus loin que le monoborate.

§ 6. — De tous nos essais nous pouvons tirer les conclusions suivantes concernant la préparation de borates de sodium par action directe de l'acide borique sur le chlorure.

En travaillant en-dessous de 200° on n'obtient que le pentaborate. A température plus élevée ce borate est détruit et perd de plus en plus d'anhydride borique. Vers 600° on peut au bout de quelques heures avoir déjà une composition approchant de celle du diborate.

Il y a intérêt à opérer avec excès de chlorure. Il n'y a cependant pas lieu de travailler avec un excès énorme, car les résultats sont bien les mêmes avec les mélanges initiaux allant du rapport moléculaire $\frac{BO_3H_3}{ClNa}$ de 0,5 à celui de 0,1.

Une notable partie de l'acide borique s'échappe principalement au début de la réaction, et est entraînée par la vapeur d'eau. Pour fixer les idées on peut comparer les résultats de ces deux expériences faites dans des conditions analogues:

1) à 200° , acide borique échappé 30 %, composition du borate formé $5B_2O_3 \cdot Na_2O$.

2) à 500° , acide borique échappé 60 %, composition du borate produit: $2,2 B_2O_3 \cdot Na_2O$.

Un calcul immédiat montre que dans le second cas, la quantité chlorure transformé est plus grande dans le rapport de 9 à 7.

Cette augmentation de rendement en chlorure transformé ne paraît pas compenser la dépense d'énergie supplémentaire pour travailler à 500° au lieu de 200° .

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ACIDE BORIQUE SUR LES CHLORURES ET NITRATES ALCALINO-TERREUX.

§ 1. — On ne trouve rien sur ce sujet dans la littérature scientifique, si ce n'est une tentative due à Andrès (7) et relative à l'action de l'acide borique sur le chlorure de calcium. Andrès sans donner d'ailleurs le moindre détail, déclare, dans sa thèse, avoir obtenu un tétraborate: $4B_2O_3.CaO$.

Nous avons entrepris (*) une étude systématique de l'action à chaud de l'acide borique sur les chlorures et nitrates alcalino-terreux.

Le dispositif expérimental est celui déjà décrit dans le chapitre premier et représenté dans sa partie essentielle par la figure 1.

En ce qui concerne la méthode d'analyse chimique, notons une particularité. Le borate alcalino-terreux formé au cours de la réaction est difficilement soluble dans l'eau. L'analyse est faite alors de la façon suivante. On dissout dans une quantité connue d'acide chlorhydrique en excès. On titre en retour avec la soude en présence d'héliantine. Puis l'acide borique est titré selon la méthode habituelle, en présence de glycérine.

§ 2. — Acide borique et chlorure de baryum.

A. Cas d'un excès de chlorure de baryum.

Le rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{Cl^2Ba}$ du mélange initial sera

(*) Les principaux résultats de cette étude ont fait déjà l'objet d'une note aux comptes rendus de l'Académie des Sciences (17).

pour tous les essais de cette série compris entre 3 et 0,1. Lors de l'introduction du mélange on ajoute un peu d'eau. La température s'élevant il y a ébullition de la solution et bientôt tout se prend en masse. Vers 115° la réaction commence mais elle est très lente. Elle ne devient rapide que vers 250°. On surveille la température de façon à la maintenir grossièrement constante (à 10° près) à la valeur que l'on s'est proposée. Nous avons travaillé en général entre 150 et 300°.

Dans tous les cas la réaction, suivie en fonction du temps par titrage des acides entraînés par la vapeur d'eau, donne l'allure représentée par la figure 4.

Pour l'expérience relative à cette figure nous avons dans le mélange initial le rapport moléculaire $\frac{\text{BO}^3\text{H}^3}{\text{Cl}^2\text{Ba}} = 1$ et la température a été maintenue à 250°.

On voit en trait plein le dégagement de l'acide chlorhydrique; il est très rapide au début, puis au bout d'une demi-heure environ il cesse presque complètement. La quantité d'acide chlorhydrique qui est entraînée par heure, à partir de ce moment, est neutralisée par environ 0,05 cm³ de soude normale. C'est un dégagement excessivement lent.

En pointillé, on voit sur la figure 4 le dégagement de l'acide borique. Au début il y a un gros départ, c'est l'acide borique qui échappe à la réaction, entraîné par la vapeur d'eau. Puis ce dégagement se ralentit pour prendre à partir de A (figure 4), une allure lente et régulière. Cette allure, qui correspond à environ 0,3 cm³ de soude normale par heure, peut continuer très longtemps; elle correspond à un phénomène régulier d'hydrolyse du borate formé qui perd ainsi lentement de l'anhydride borique.

On peut sur la figure 4 calculer la formule du borate qui s'est formé. En prolongeant la partie rectiligne (située à droite du point A) de la courbe pointillé, la rencontre avec l'axe des ordonnées nous donne la quantité d'acide borique qui s'est évadée du milieu de la réaction. Par différence avec la quantité introduite on obtient l'acide borique transformé en borate. De même, en prenant la quantité d'acide chlorhydrique recueillie pendant la première heure de l'expérience,

c'est-à-dire jusqu'au moment où le dégagement devient très lent, on obtient la quantité de chlorure de baryum transformée en borate. On est ainsi conduit à la formule: $4B^2O^3.BaO$.

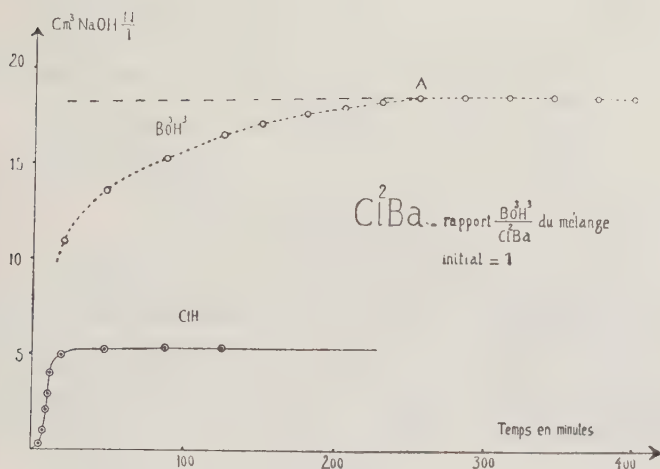


Fig. 4.

Nous avons très souvent contrôlé la formule calculée en recommençant l'expérience dans les mêmes conditions, mais en l'interrompant dès que le gros entraînement de l'acide borique est terminé (c'est-à-dire aux abords du point A de la figure 4). L'analyse du résidu constitué par un mélange de borate et de chlorure en excès, donne alors un résultat extrêmement voisin de la formule $4B^2O^3.BaO$.

Dans le tableau I et sur la figure 5 nous avons rassemblé les résultats de nos essais. On porte en abscisses le rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{Cl^2Ba}$ du mélange et en ordonnées la composition moléculaire du borate trouvé. On obtient toujours une formule très voisine de celle du tétraborate.

En résumé l'étude de l'action de l'acide borique sur un excès de chlorure de baryum montre qu'il se forme dès 115° un tétraborate de baryum. Ce composé relativement stable subit cependant dans un courant de vapeur d'eau une hydrolyse, encore légère vers 300° , qui fait perdre à la molécule de l'anhydride borique.

Tableau 1.

Rapport moléculaire $\frac{\text{BO}^3\text{H}^3}{\text{Cl}^2\text{Ba}}$ dans le mélange initial	Composition moléculaire du borate obtenu
0,1	4,2 $\text{B}^2\text{O}^3.\text{BaO}$
0,25	3,95
0,5	3,98
1,0	4,03
3,0	4,15

Après 16 heures de traitement à la vapeur d'eau vers la température de 300° nous sommes arrivé à la composition: $3,6\text{B}^2\text{O}^3.\text{BaO}$.

B. Cas d'un excès d'acide borique.

Les expériences sont conduites comme les précédentes. Le rapport moléculaire $\frac{\text{BO}^3\text{H}^3}{\text{Cl}^2\text{Ba}}$ varie selon l'essai considéré entre 30 et 200.

L'acide chlorhydrique se dégage très rapidement au début, puis au bout d'une demi-heure environ, il se ralentit considérablement. Connaissant la masse du chlorure de baryum mise en œuvre, on calcule la quantité d'acide chlorhydrique qui doit se dégager si tout le chlorure est transformé en borate. On ne retrouve pas cette quantité, même au bout d'un temps très long (une dizaine d'heures) elle est beaucoup plus faible.

Si on exprime par 100 la quantité d'acide chlorhydrique que l'on devrait obtenir si tout le chlorure était transformé en borate, on obtient une quantité d'acide chlorhydrique variant entre 40 et 80, au moment où le dégagement marque un ralentissement considérable.

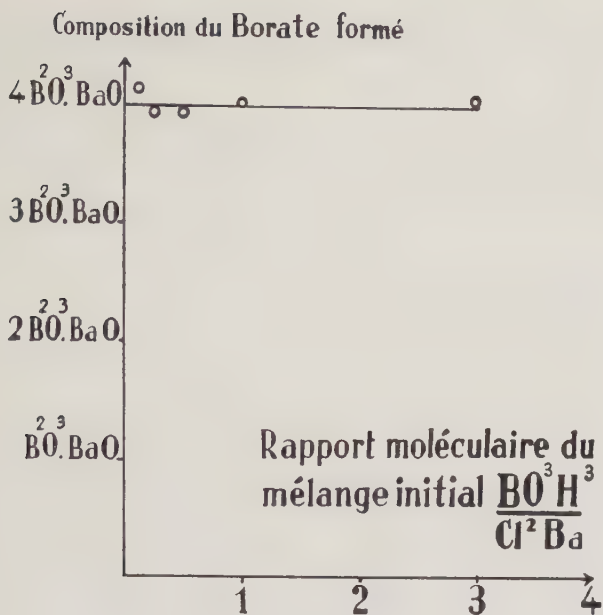


Fig. 5.

Citons quelques chiffres obtenus au voisinage de 250°:

Rapport moléculaire du mélange initial	40	120	160	200
Pour cent de ClH	46	70	77	64

A titre d'exemple la figure 6 traduit les résultats d'une expérience relative au mélange dont le rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{Cl^2Ba}$ est de 120. La température a été maintenue au voisinage de 250°. On devrait obtenir une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à 5,5 cm³. de NaOH $\frac{N}{1}$, si tout le chlorure était transformé. On voit sur la figure, qu'au bout de 20 minutes le dégagement se ralentit et on n'a obtenu en réalité que 3,8 cm³. On peut prévoir d'après la courbe qu'il faudra un temps considérable (quelques centaines d'heures) pour libérer tout l'acide chlorhydrique. Quant au dégagement de l'acide borique, il est très important; et la courbe en

pointillé de la figure correspond à une échelle des ordonnées dix fois plus grande que celle relative à l'acide chlorhydrique.

Cette grande difficulté pour obtenir un rendement en acide chlorhydrique voisin de 100 pour cent peut tenir à plusieurs causes.

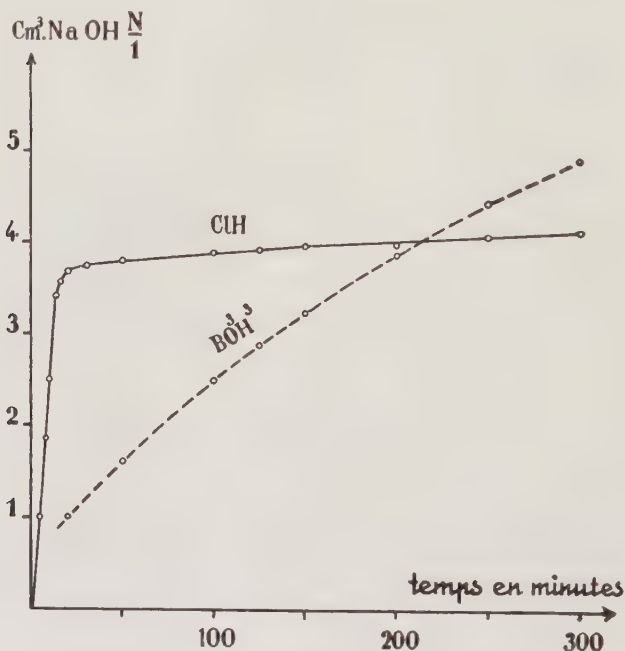


Fig. 6.

L'acide borique en dépit d'un entraînement notable dû à la vapeur d'eau, est toujours en gros excès par rapport à la composition du borate susceptible de se former. Cependant la réaction se produisant dans un milieu solide, est liée au contact entre les masses réagissantes. Il se peut en particulier que du chlorure enrobé dans du borate déjà formé échappe dans une certaine mesure à l'acide borique, d'où il s'ensuivra un ralentissement considérable dans la réaction. Ce phénomène a déjà été observé mais à un moindre degré par Andrès (7) dans l'action de l'acide borique sur les chlorures alcalins.

On peut aussi attribuer la faiblesse du rendement à la formation intermédiaire d'un chloroborate de baryum. Ce corps étant par la suite décomposé lentement par l'acide borique en excès. Cette hypothèse n'est pas à écarter à priori, car on connaît quelques chloroborates alcalino-terreux signalés par Le Chatelier (10) et Ouvrard (11).

Nous nous contenterons cependant de la première explication, car comme nous le montrerons plus loin on retrouve le même phénomène lors de l'action de l'acide borique sur le nitrate de baryum.

§ 3. — Acide borique et chlorure de strontium.

En travaillant avec un excès de chlorure, ou bien avec un excès d'acide borique on retrouve les résultats obtenus avec le chlorure de baryum.

Notons cependant qu'avec un excès de chlorure, le dégagement de ClH ne cesse pas presque complètement comme nous l'avons vu dans le cas du chlorure de baryum. A la suite du dégagement rapide succède un dégagement lent de ClH correspondant par heure à environ 0,10 ou 0,15 cm^3 de soude normale. La figure 7 donne comme exemple les résultats relatifs à une expérience faite vers 200° avec le mé-

lange de rapport moléculaire $\frac{\text{BO}^3\text{H}^3}{\text{Cl}^2\text{Sr}} = 0,25$. En tablant sur

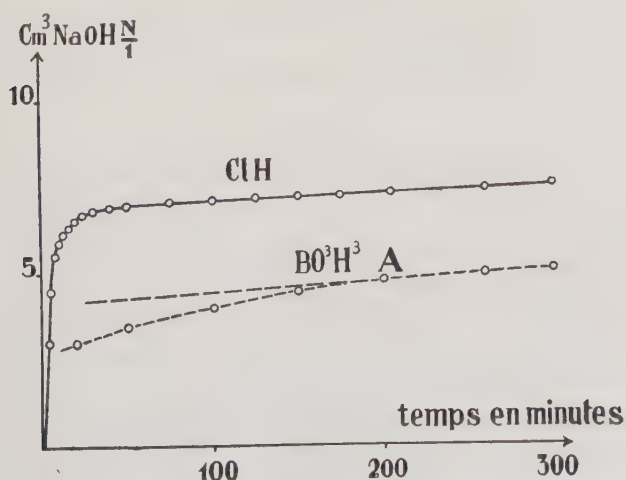


Fig. 7.

l'acide borique entraîné par la vapeur d'eau (l'ordonnée du point A en donne la valeur) on calcule la formule du borate formé: $4B^2O^3.SrO$. L'analyse confirme ce résultat. Dans le tableau II et sur la figure 8 nous avons rassemblé les résultats des essais. Le rapport moléculaire des mélanges initiaux a varié de 0,1 jusqu'à 2,2. Le borate formé a toujours une composition extrêmement voisine de $4B^2O^3.SrO$.

Tableau II.

Rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{Cl^2Sr}$ dans le mélange initial	Composition moléculaire du borate obtenu
0,1	4,17 $B^2O^3.SrO$
0,25	4,2
0,25	4,0
0,5	4,17
1,0	4,12
1,5	3,95
2,2	4,05

§ 4. — Acide borique et chlorure de calcium

A. Cas d'un excès de chlorure.

Les expériences sont conduites comme les précédentes.

On observe le fait suivant. Le dégagement d'acide chlorhydrique commence dès 110° et dès le début il est rapide. Puis le dégagement se ralentit considérablement et continue ensuite à un rythme lent et régulier mais plus important que dans le cas des deux chlorures précédemment étudiés. Pour fixer les idées nous dirons qu'on recueille alors par heure de l'acide chlorhydrique correspondant à 0,3 ou 0,5 cm^3 de soude normale. Les figures 9 et 10 donnent l'allure en fonction du temps de la réaction pour un rapport

moléculaire $\frac{\text{BO}^3\text{H}^3}{\text{Cl}^2\text{Ca}}$ de 3 (fig. 9) et de 0,1 (fig. 10).

En appliquant la méthode utilisée jusqu'ici, pour le calcul de la formule du borate formé, on trouve, au moment

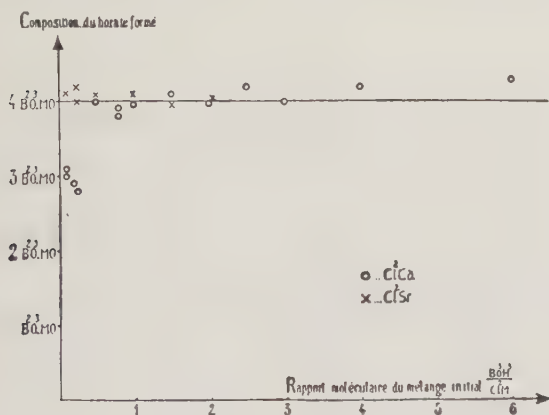


Fig. 8.

où le dégagement d'acide chlorhydrique se ralentit, (points B des figures 9 et 10) des résultats variables.

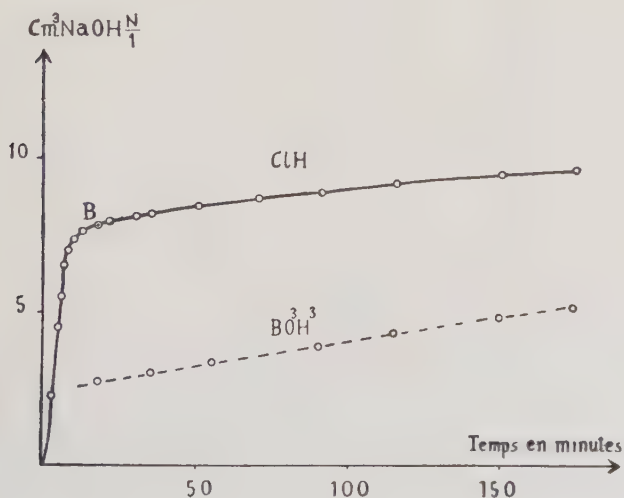


Fig. 9.

Quand le rapport moléculaire dans le mélange initial est supérieur à 0,4 la composition du borate formé est très voisine de celle du tétraborate: $4B^2O^3.CaO$. En dessous du rapport 0,4 on trouve des compositions moins riches en anhydride borique et allant jusqu'à 2,8 $B^2O^3.CaO$.

Le tableau 3 et la figure 8 résument les expériences.

Tableau III.

Rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{Cl^2Ca}$ dans le mélange initial	Composition moléculaire du borate obtenu
0,1	3,2 $B^2O^3.CaO$
0,1	3,1
0,1	3,0
0,2	2,9
0,25	2,8
0,5	4,08
0,8	3,78
0,8	3,89
1,0	3,98
1,5	4,11
2,0	3,95
2,5	4,22
3,0	3,98
4,0	4,22
6,0	4,35

On voit qu'avec une composition du mélange initial comprise entre les rapports moléculaires 0,4 et 6, le borate formé est toujours très voisin de la formule $4B^2O^3.CaO$. Ce tétraborate est peu stable. L'excès de chlorure de calcium l'attaque en donnant un dégagement lent et continu d'acide chlorhydrique.

En prolongeant l'essai longtemps on semble tendre vers le monoborate. Au bout de 15 heures à 200° (mélange initial de rapport 2) nous sommes arrivé déjà à la composition: 1,6 B²O³. CaO.

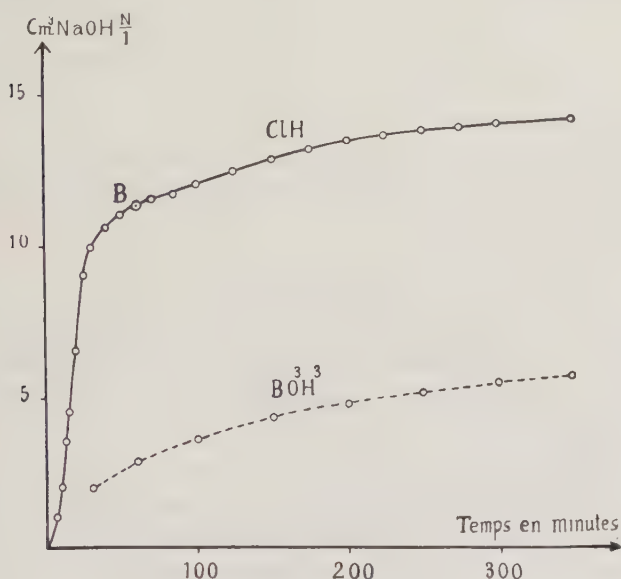


Fig. 10.

Quand le rapport dans le mélange initial est inférieur à 0,4 la décomposition du tétraborate est si rapide que le calcul et l'analyse du borate formé ne cadrent plus avec la formule du tétraborate, et en prolongeant l'expérience quelques heures on arrive déjà à une composition de borate voisine de 2B²O³. CaO.

B. Cas d'un excès d'acide borique.

Une étude analogue à celle relative au chlorure de baryum nous a donné des résultats du même ordre.

L'allure de la réaction est bien celle représentée par la figure 6 et en exprimant le rendement en acide chlorhydrique obtenu quand le dégagement change d'allure en se ralentissant, on trouve les résultats suivants:

Rapport moléculaire

du mélange initial	10	15	30	40	60	90	120	160
Pour cent de ClH	54	60	69	76	75	84,5	76	86

La température pour tous ces essais a été maintenue au voisinage de 200°.

Ces rendements sont obtenus généralement au bout d'une demi heure. En prolongeant les expériences, l'acide chlorhydrique continue à se dégager bien que plus lentement et au bout de 3 ou 4 heures, le rendement s'approche en général de 95 pour cent quand le rapport dans le mélange initial est supérieur à 40.

§ 5. — Action de l'acide borique sur les nitrates alcalino-terreux.

Cette étude a été conduite comme celle relative aux chlorures alcalino-terreux. Les résultats sont en tout point analogues. Ainsi pour alléger cet exposé, nous ne donnons ni chiffres ni courbes, nous nous bornons à résumer les principaux résultats.

Quand le nitrate alcalino-terreux est en excès on obtient un tétraborate. Celui de baryum est assez stable et ne se décompose sous l'action de la vapeur d'eau qu'avec lenteur. Le tétraborate de strontium se décompose déjà un peu plus vite et celui de calcium assez rapidement surtout si l'excès de nitrate de calcium est très grand.

Quand l'acide borique est en excès, on a du mal à recueillir la totalité de l'acide nitrique contenu dans le nitrate. Le dégagement de cet acide rapide au début se ralentit assez brusquement quand une fraction du nitrate comprise entre 50 et 85 pour cent (selon les proportions du mélange initial) est transformée en borate.

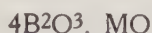
Ce dernier fait nous incite à croire que, dans le cas d'un excès d'acide borique, la fin de la réaction est ralentie par un mauvais contact entre l'acide borique et le nitrate (ou le chlorure) non encore transformé.

Ce phénomène ne se produit pas quand c'est le chlorure ou le nitrate alcalino-terreux qui est en excès. La constance remarquable de nos résultats obtenus tant avec les chlorures qu'avec les nitrates nous le montre bien et l'explication en est facile à donner. La petite quantité d'acide borique qui, vers la fin de réaction à la suite d'un manque de contact

pourrait avoir du mal à réagir sur l'excès du sel alcalino-terreux, se sublime et est entraîné par le courant de vapeur d'eau. L'analyse du distillat nous donne tout l'acide borique qui a échappé à la réaction.

§6. — Les tétraborates alcalino-terreux.

L'étude de l'action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates alcalino-terreux nous permet de tirer la conclusion suivante. Il se forme, entre 110 et 300°, dans un courant de vapeur d'eau, un tétraborate alcalino-terreux :

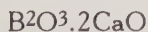


(M étant le symbole du métal.)

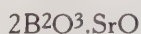
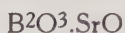
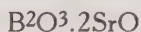
Examinons rapidement ce que dit la littérature scientifique au sujet des borates alcalino-terreux.

Les systèmes binaires B^2O^3 -MO ont été étudiés par Guettler (12) pour les 3 métaux alcalino-terreux et par de Carli (13) pour le baryum seulement. Les résultats se résument ainsi: les borates suivants sont mis en évidence.

1) Calcium



2) Strontium



3) Baryum



Le tétraborate de baryum est donc une espèce chimique déjà connue (Carli).

Les borates alcalino-terreux obtenus au sein de l'eau sont variés. Si on laisse de côté quelques travaux anciens comme ceux de Laurent (14) qui paraissent avoir conduit leurs auteurs sur des mélanges plutôt que sur des espèces définies, il reste principalement une étude de l'action du borax sur les sels solubles alcalino-terreux et de l'acide borique sur les solutions de bases alcalino-terreuses de Ditte (15), ainsi que la détermination d'une isotherme à 30° pour les deux systèmes ternaires:



de Sborgi (16).

De toute évidence le travail de Sborgi qui s'appuie sur la loi des phases est le plus intéressant. Les 2 isothermes montrent les borates suivants.



et avec le baryum seulement:



En équilibre avec les solutions saturées à 30° il n'y aurait pas d'autre borate.

Le travail de Ditte est plus ancien d'une trentaine d'années. L'auteur traite une solution de base alcalino-terreuse par une solution saturée d'acide borique puis évapore à température ordinaire. Il obtient ainsi les tétraborates:



sous forme de petits cristaux transparents. En traitant un sel de calcium soluble par du borax, Ditte obtient un diborate $2\text{B}_2\text{O}_3\text{.CaO.5H}_2\text{O}$. Ce corps mis en présence d'une solution de chaux donnent des cristaux de formule $\text{B}_2\text{O}_3\text{.CaO.7H}_2\text{O}$. Le strontium et le baryum donnent les mêmes résultats.

En général Ditte a travaillé aux abords de la température ordinaire, donc pas très loin de 30°. Il en résulte qu'il est dans une certaine mesure en contradiction avec Sborgi à moins de faire intervenir des équilibres métastables.

Les tétraborates de Ditte obtenus au sein de l'eau nous paraissent être en réalité les triborates mis en évidence par Sborgi.

Nous avons en effet essayé de reproduire les expériences de Ditte quant au tétraborate de baryum. Nous n'avons obtenu que le triborate signalé par Sborgi, et qui d'après cet auteur est à solubilité congruente à 30°.

Ajoutons encore que l'action en présence d'eau, du borax sur le nitrate de calcium nous a donné dans des expériences plusieurs fois répétées, le borate $3B_2O_3 \cdot 2CaO$ obtenu par Sborgi, et nullement le diborate de Ditte qui selon ce dernier auteur devrait se former dans les conditions où nous avons opéré. Il est possible que la proportion $1.5B_2O_3 \cdot CaO$ ait paru anormale à Ditte et l'ait incité à croire à un diborate $2B_2O_3 \cdot CaO$ partiellement décomposé par hydrolyse.

Conclusion. — Il nous semble bien, contrairement à ce que pense Ditte, que les tétraborates alcalino-terreux ne se forment pas à partir d'une solution aqueuse. Nous sommes à ce point de vue d'accord avec les résultats obtenus par Sborgi.

Par contre de Carli a mis en évidence un borate de baryum: $4B_2O_3 \cdot BaO$ par union directe de l'anhydride borique et de l'oxyde de baryum.

Notre travail souligne bien l'existence des tétraborates alcalino-terreux. Les sels de calciums et de strontium ne nous semblent pas avoir été auparavant mis en évidence de façon sérieuse.

Les tétraborates alcalino-terreux sont hydrolysés par l'eau; dans un courant de vapeur d'eau ils perdent progressivement de l'anhydride borique. Le sel de calcium est le plus hydrolysé, celui de baryum l'est le moins.

CHAPITRE III

ACTION DE L'ACIDE BORIQUE SUR LES CHLORURES ET LES NITRATES DES AUTRES METAUX.

§ 1. — Nous avons cherché à appliquer notre méthode de travail à l'action de l'acide borique sur les chlorures et les nitrates des autres métaux. Malheureusement on est très vite gêné par l'hydrolyse. Les chlorures comme: Cl^2Mg , Cl^2Cd , Cl^2Zn , Cl^2Mn , Cl^2Ni , Cl^2Co , traités simplement par un courant de vapeur d'eau, aux températures comprises entre 150° et 200° donnent un dégagement sensible et quelquefois important d'acide chlorhydrique, alors que dans les mêmes conditions les chlorures alcalino-terreux ne donnent qu'un départ d'acide tout à fait insignifiant.

Nous avons dû renoncer à étudier les chlorures cités plus haut dans l'impossibilité où nous étions de faire la part de l'action de l'acide borique et de celle de l'hydrolyse du chlorure. Les nitrates des mêmes métaux donnent lieu au même phénomène.

D'autres chlorures, s'il sont peu hydrolysables, se subliment par contre, (comme le chlorure mercurique); pour cette raison nous avons dû les abandonner aussi.

Enfin notons qu'un chlorure pratiquement insoluble dans l'eau (le chlorure d'argent) ne subit pas l'action de l'acide borique. On peut traiter dans un courant de vapeur d'eau jusqu'à 350° le mélange: acide borique et chlorure d'argent sans obtenir de dégagement d'acide chlorhydrique. Finalement après avoir traité « à blanc » dans notre appareil, c'est-à-dire en l'absence complète d'acide borique, la plupart des chlorures et des nitrates des métaux pour voir comment ces sels se comportent entre 150 et 200° , dans un courant de vapeur d'eau, nous avons constaté que nous ne

pouvions étudier que les deux sels suivants: le nitrate d'argent et le chlorure de plomb.

§ 2. — Action de l'acide borique sur le nitrate d'argent.

L'appareil utilisé et la méthode de travail, sont ceux qui ont déjà servi au chapitre précédent.

On opère avec un excès de nitrate. La réaction débute vers 120° et est rapide dès 140° . Le dégagement d'acide nitrique s'arrête assez brusquement et complètement au bout d'une demi-heure. Il continue cependant très lentement si on est au-dessus de la température de 190° .

L'analyse et le calcul indiquent la formation d'un diborate d'argent $2B_2O_3 \cdot Ag_2O$.

Cette espèce chimique a été signalé pour la première fois assez récemment (1930) par A. P. Rollet (18). Cet auteur obtient le borate $2B_2O_3 \cdot Ag_2O \cdot 2H_2O$ par double décomposition, au sein de l'eau et à la température ordinaire, entre le nitrate d'argent et un mélange de soude et d'acide borique, quand ce dernier est en excès sur la composition: $5B_2O_3 \cdot Na_2O$.

Nous confirmons donc l'existence du diborate d'argent que nous avons obtenu par une toute autre méthode que celle utilisée par Rollet.

Le diborate d'argent est décomposé lentement par la vapeur d'eau quand on travaille au-dessus de 200° . Dans ces conditions au bout de quatre heures de traitement, l'analyse accorde déjà au borate résiduaire une composition voisine de $1,8B_2O_3 \cdot Ag_2O$.

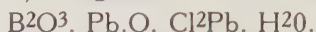
§ 3. — Action de l'acide borique sur le chlorure de plomb.

Quand le chlorure est en excès la réaction commence vers 130° , elle est rapide dès 200° . Puis le dégagement d'acide chlorhydrique devient très lent. L'allure de la réaction est analogue à celle relative au chlorure de strontium (figure 7 chapitre II).

Le calcul et l'analyse montrent que le borate qui s'est formé est le monoborate de plomb: $B_2O_3 \cdot PbO$.

Le borate est hydrolysé et perd progressivement de l'anhydride borique; au bout de quelques heures, on arrive déjà à une composition voisine de $0,8B_2O_3.PbO$.

Herapath (19) a signalé un chloroborate de plomb:



On peut se demander, puisqu'on travaille avec un excès de chlorure de plomb, si ce n'est pas ce corps qui se forme pendant la réaction.

Nous avons alors tenté d'opérer en présence d'un excès d'acide borique. Mais la réaction est paresseuse même à 230° (au bout de 4 heures il n'y a encore que 10 pour cent du chlorure transformé) et nous n'avons rien pu en tirer.

Nous étudierons au paragraphe 4 le chloroborate de Herapath.

§ 4. — **Action des borates alcalins sur le chlorure, le bromure et l'iodure de plomb en solution aqueuse.** (*) (en collaboration avec M. Rollet).

Nous venons de voir au paragraphe précédent qu'Herapath (19) a signalé un chloroborate de plomb. Cet auteur cherchait à obtenir un borate simple par double décomposition entre une solution de borax et une solution saturée et chaude de chlorure de plomb. Il eut la surprise d'obtenir un produit contenant du chlore et l'analyse lui donna la composition:



Quand il voulut reproduire ce corps il ne put réussir à le préparer à nouveau et à vérifier ses résultats.

Ce travail est ancien déjà (1849) et personne depuis n'a cherché à contrôler l'existence du chloroborate.

Nous avons entrepris M. Rollet et moi l'étude de ce composé, et recherché en outre si des combinaisons analogues se forment avec les halogénures et quelques autres sels de plomb.

Méthode de travail. — Nous avons opéré de la manière suivante. Le sel de plomb étant en solution dans l'eau, on provoque l'apparition d'un précipité en ajoutant une solu-

(*) Les résultats de cette étude ont déjà fait l'objet d'une publication aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (20).

tion aqueuse de diborate de potassium ou de pentaborate de sodium. Nous n'avons pas utilisé de solutions de monoborates alcalins afin d'éviter la formation de borate basique de plomb.

Le précipité obtenu est isolé et analysé. Pour cela, on le dissout dans une solution diluée d'acide nitrique. On chauffe légèrement pour activer l'attaque. Sur une fraction on dose l'halogène par le nitrate d'argent. Sur une autre fraction le plomb est déterminé par transformation en sulfate. Enfin sur une dernière fraction on titre l'acide borique en présence de glycérine après avoir neutralisé préalablement en présence d'héliantine et éliminé le plomb par précipitation sous forme de sulfate. Dans le cas de bromure et d'iodure les résultats du dosage des halogènes ont été assez peu exacts du fait de la mise en liberté d'une petite quantité de l'halogène lors de l'attaque par l'acide nitrique.

L'analyse chimique ne donnant qu'un résultat global est souvent sujette à caution quand on cherche à caractériser une espèce chimique. Aussi nous nous sommes adressé à une méthode physico-chimique pour étudier la précipitation.

Nous avons suivi la précipitation en déterminant la conductibilité en fonction du réactif ajouté (le borate alcalin). Cette méthode est classique; elle a été mise à profit par Dutoit (21) pour suivre certaines réactions chimiques de saturation ou de précipitation. Elle a été appliquée dans un cas analogue à celui qui nous occupe par Mme Demassieux (22) (étude des halogéno-carbonates de plomb).

Nous avons toujours travaillé aux environs de la température 20°. Le sel de plomb en solution dans l'eau est placé dans un vase contenant un agitateur et 2 électrodes de platine. Le vase est disposé dans un thermostat. Le réactif (solution de diborate de potassium, ou de pentaborate de sodium) est introduit au moyen d'une burette graduée.

Résultats. — Pour chaque expérience on construit un graphique en portant en abscisses les quantités du réactif et en ordonnées l'inverse des résistances électriques de la cellule où se forme le précipité.

Avec les halogénures de plomb (fluorure excepté) les courbes obtenues ont en général l'allure de celle reproduite

sur la figure 11. Une première branche correspond à la formation d'un composé de formule: $B_2O_3.PbO.X_2Pb$ où le symbole X représente l'halogène. Un changement très brusque de direction indique la transformation totale du sel de plomb

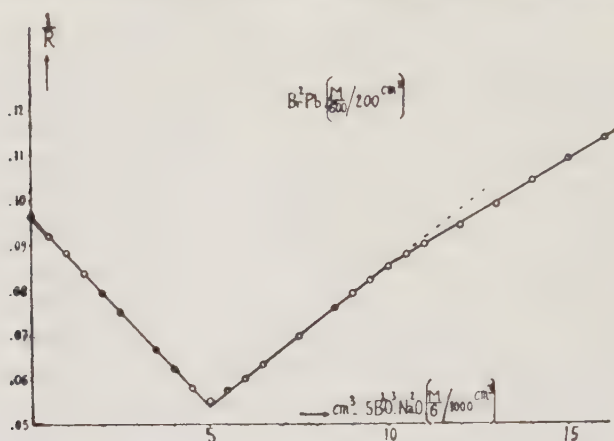


Fig. 11.

en composé halogéno-borique. En effet on constate toujours que la brisure correspond à une molécule d'halogénure de plomb et à une demi-molécule de diborate de potassium (ou de pentaborate de sodium) en admettant pour molécule: $2B_2O_3.K_2O$ (ou $5B_2O_3.Na_2O$).

L'analyse chimique du précipité confirme bien la formule déduite du diagramme.

Au cours de la précipitation, de l'acide borique libre apparaît dans la solution selon la formule de réaction précipité



La deuxième branche de la courbe montre la transformation du composé précipité en borate normal de plomb $B_2O_3.PbO.H_2O$. Une légère brisure marque la fin de la transformation et la troisième branche correspond à l'excès du réactif.

Le chlorure et bromure de plomb, que la précipitation soit faite au moyen d'une solution de diborate de potassium,

ou d'une solution de pentaborate de sodium, nous ont toujours donné des diagrammes analogues à celui reproduit par la figure 11, qui est relatif au bromure de plomb et au pentaborate de sodium.

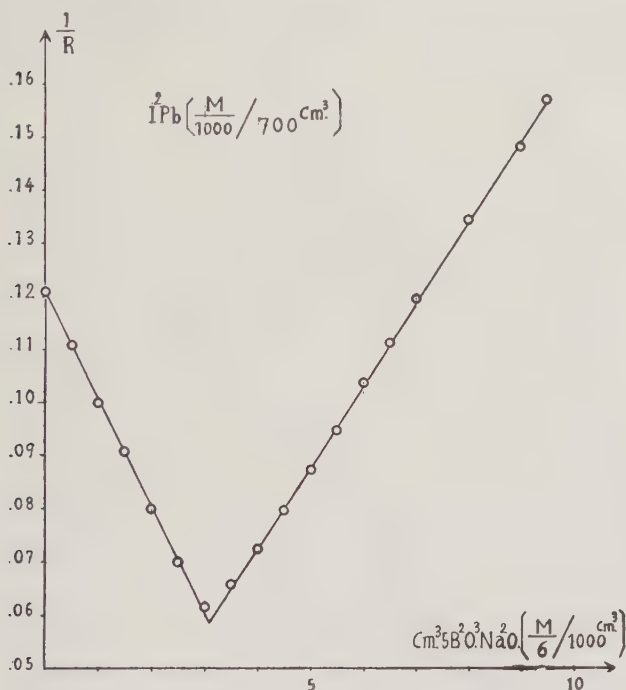


Fig. 12.

Avec l'iodure de plomb la courbe obtenue est un peu différente et la deuxième brisure qui marque la fin de la destruction de l'iodoborate n'est pas apparente. La figure 12 montre l'allure du graphique relatif à l'iodure de plomb. Le réactif précipitant est le pentaborate de sodium. A l'abscisse 3,05 cm^3 qui correspond à la brisure, on a une demie-molécule de $5\text{B}_2\text{O}_3.\text{Na}_2\text{O}$ pour une molécule d'iodure de plomb.

Nous avons étendu nos essais à l'action des solutions de borates alcalins sur les solutions de fluorure, de nitrate et d'acétate de plomb.

La figure 13 montre que la précipitation dans le cas du fluorure et de l'acétate est simple: une seule brisure correspondant à une molécule de sel de plomb et une molécule de

borate alcalin. Il ne se forme donc pas de sel complexe de plomb et le précipité dès le début est constitué par le borate normal de plomb: $B_2O_3 \cdot PbO \cdot H_2O$.

Dans le cas du nitrate de plomb la courbe de précipitation ne permet pas de conclure avec netteté à l'existence d'un sel complexe; même en ajoutant de l'alcool nous n'avons

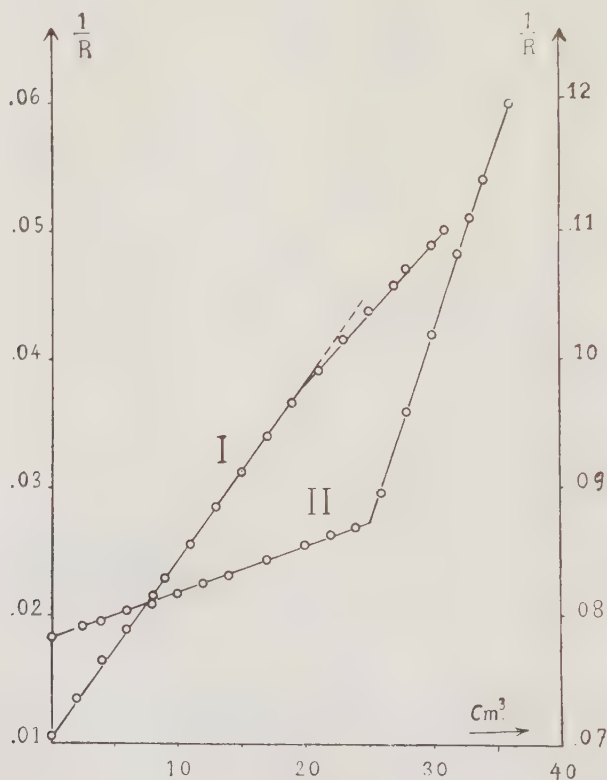


Fig. 13.

I.) Courbe relative à $(CH_3COO)_2Pb$ de concentration $\frac{M}{100}$ dans 150 cm³.

Concentration du réactif: $\frac{M}{2}$ de $2E_2O_3 \cdot K_2O$ dans 1.000 cm³.

Echelle des ordonnées à gauche.

II.) Courbe relative à F_2Pb de concentration $\frac{M}{800}$ dans 800 cm³.

Concentration du réactif: $\frac{M}{20}$ de $2 B_2O_3 \cdot K_2O$ dans 1.000 cm³.

Echelle des ordonnées à droite.

pas obtenu de résultats clairs. Cependant il semble bien qu'au début ce n'est pas le borate normal qui se forme. Ce dernier ne prend naissance qu'au bout d'un temps assez long ou bien en présence d'un excès de réactif.

Les halogéno-borates de plomb. — Nous avons donc pu mettre en évidence l'existence d'un chloroborate de plomb déjà signalé par Herapath, d'un bromo et d'un iodoborate qui sont nouveaux. Ils se présentent en très fins cristaux blancs (l'iodoborate est cependant un peu jaune). Nous avons entrepris de déterminer l'eau de cristallisation.

Les halogéno-borates de plomb séchés à l'étuve (à 70°) ou encore dans un dessiccateur à acide sulfurique puis calcinés vers 200° , montrent une perte qui exprimée en eau correspond à une molécule pour 2 atomes de plomb, soit :

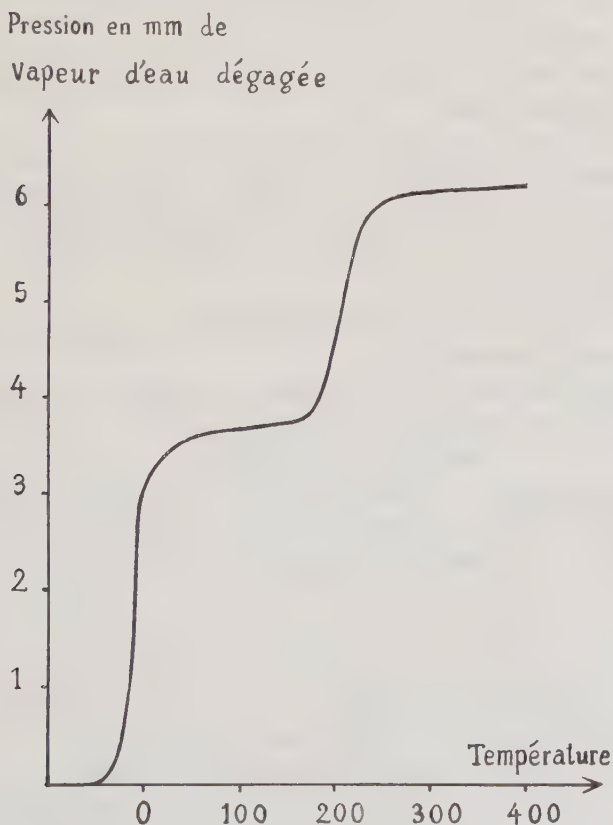


Fig. 14.

$B_2O_3.PbO.X_2Pb.H_2O$; c'est la formule déjà proposée par Herapath pour le chloroborate.

Pour vérifier nos résultats nous avons ensuite opéré la déshydratation en disposant la substance à étudier dans un tube relié à un manomètre et à un gros ballon. On fait le vide en refroidissant le tube à -80° . Ce dernier est ensuite chauffé lentement depuis -80° jusqu'à $+400^\circ$. On enregistre en fonction de la température la pression de la vapeur d'eau (sèche) dégagée. Cet appareil a déjà été utilisé par Hackspill, Stempfel (23) et Lauffenburger (24). Notre ami Wohlgemuth a bien voulu nous aider pour ces essais de déshydratation dans le vide.

L'halogène-borate disposé humide dans le tube de l'appareil donne un premier dégagement de vapeur d'eau vers -15° ; celui-ci est presque terminé à 0° . Puis on constate en général aux environs de 150° un second départ terminé vers 250° . La figure 14 (chloro-borate) montre l'allure du phénomène.

Le premier départ qui a lieu aux basses températures correspond à l'humidité, le second à l'eau de cristallisation. Sur l'enregistrement obtenu, on calcule facilement la quantité d'eau entrant dans l'édifice cristallin; elle cadre avec la formule citée plus haut.

Les trois halogéno borates donnent des courbes de déshydratation analogues.

En résumé nous confirmons l'existence et la formule du chloroborate signalé par Herapath:



et nous signalons l'existence d'un bromo et d'un iodoborate:



CHAPITRE IV.

ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE: EAU — PENTABORATE DE SODIUM — CHLORURE DE SODIUM.

Le problème que nous nous sommes posé est le suivant. L'action de l'acide borique sur un excès de chlorure donne le pentaborate de sodium qui est le terme de la réaction tant qu'on ne dépasse pas 200° ; au-dessus le pentaborate est hydrolysé et décomposé lentement par la vapeur d'eau. Par conséquent, en travaillant vers 200° , ou encore à plus haute température mais sans prolonger l'expérience, on obtient un résidu constitué par du pentaborate et du chlorure de sodium. Est-il possible d'effectuer par l'eau une séparation de ces deux sels?

Une étude du système ternaire s'imposait. On ne possède encore aucune donnée sur ce système.

Notons que l'étude du système ternaire; eau — diborate de sodium — chlorure de sodium, a été abordée par Sborgi et Cesaroni (25). Ces auteurs n'ont d'ailleurs dressé que trois isothermes celles de 0° , 10° et 25° .

§ 1. — **Méthodes expérimentales.** — Nous avons en général recherché les équilibres entre les sels et l'eau, à température constante.

Un mélange d'eau et de sels est mis à agiter dans un thermostat. Ce dernier est un bac d'eau pour les températures comprises entre $+ 10^{\circ}$ et $+ 35^{\circ}$. L'eau est agitée mécaniquement. Un courant d'eau froide circule dans un serpentin de plomb. Le chauffage est assuré par des lampes électriques. Un dispositif électrique de réglage de la température maintient celle-ci constante au $1/10$ de degré près. Pour la température: 0° on utilise la glace fondante. Pour les tempéra-

tures supérieures à 35° on utilise des jaquettes thermostatiques où l'on maintient une pression constante. Celle-ci peut être réglée à volonté, ce qui permet de modifier la température d'ébullition du liquide des jaquettes.

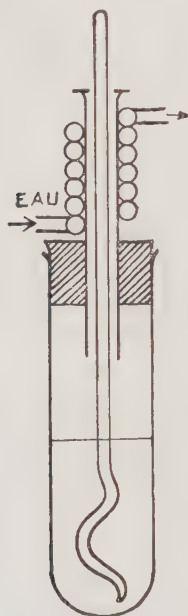


Fig. 15.

Quand on travaille au-dessus de 50° on peut craindre une évaporation du mélange étudié, ce qui dans le cas d'un système ternaire amène souvent des perturbations dans l'équilibre. Aussi nous avons adopté comme appareil où le mélange est agité celui qui est représenté par la figure 15.

L'éprouvette qui contient le mélange et qui est plongée dans le thermostat, est bouchée par un bouchon de caoutchouc, qu'un long tube de verre traverse. L'agitateur tournant (c'est une baguette de verre) passe dans ce tube avec le moins de jeu possible. L'orifice supérieur du tube est évasé et forme un petit godet qui est rempli d'une graisse consistante. Un petit serpentín de plomb entoure le tube. Un courant d'eau froide permet ainsi de refroidir le tube.

Le joint est donc constitué par de la graisse maintenue épaisse par le réfrigérant et cantonnée dans la partie supérieure du tube. Ce dispositif très simple nous a donné pleine satisfaction. Travaillant à 100° nous avons pu constater qu'au bout de 15 jours l'évaporation était encore inappréciable; c'est à dire bien inférieure à 1 gramme d'eau pour cent.

§2. — Système binaire: eau — pentaborate de sodium.

On ne connaît que quelques mesures de solubilité dues à Andrès (7) aux températures de 5°, 20°, 30° et 45° et quelques valeurs, tirées du système ternaire $H_2O-B_2O_3-Na_2O$, dont les isothermes 0°, (Rosenheim et Leyser) (26), 30° (Dukelsky) (27), 45°, 60° et 90° (Sborgi) (28) ont été dressées.

Nous avons étendu nos mesures dans tout l'intervalle de température accessible sous la pression atmosphérique. La figure 16 représente le diagramme d'équilibre du système binaire. On y distingue un point d'eutexie glace-sel E et un point de transition T dont les coordonnées sont les suivantes:

E. —1,70 ± 0,02°	5,8 % en $5B_2O_3.Na_2O$
T. 100,0 ± 0,5°	51,8 » »

Le point B représente le point d'ébullition sous la pression normale (760): $109,6° \pm 0,05$. Le tableau IV rassemble les résultats de nos déterminations.

Le diagramme de la figure 16 porte en outre les résultats obtenus par les autres auteurs.

La branche ET correspond au dépôt de l'hydrate: $5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$, et la branche TB au dépôt de l'hydrate $5B_2O_3.Na_2O. 2 H_2O$. La formule de ce dernier hydrate a été obtenue par application de la méthode des « restes » dans le système ternaire que nous étudierons au paragraphe suivant. L'analyse directe est en effet impossible: on ne peut séparer complètement les cristaux de leur eau-mère et les meilleures analyses nous ont donné des chiffres compris entre les formules à 2,5 et à $5H_2O$.

Cette espèce chimique $5B_2O_3.Na_2O.2H_2O$ est nouvelle. Cependant Rollet et Andrès (8) en étudiant la déshydratation du composé: $5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$, dans un courant d'air humide, ont déjà admis l'existence de l'hydrate $2H_2O$.

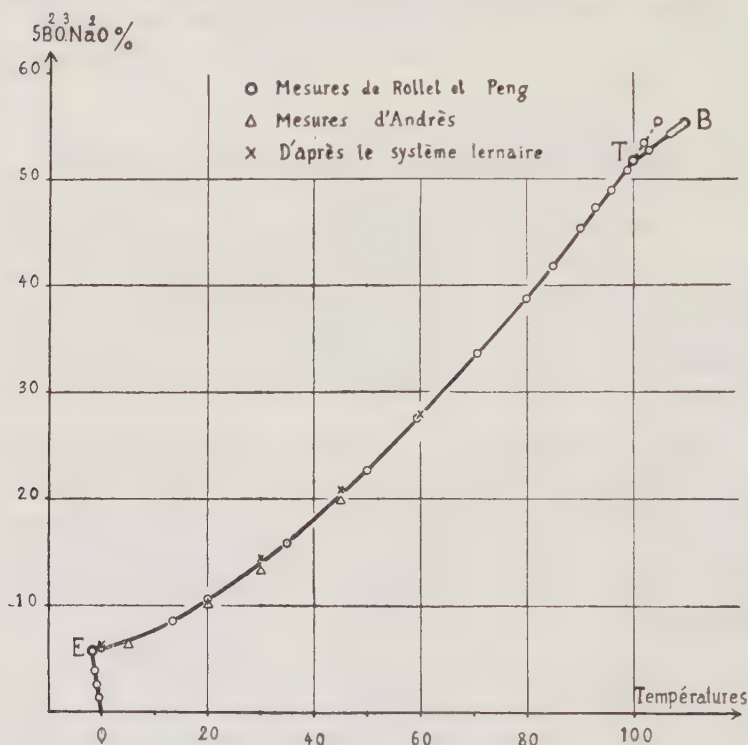


Fig. 16.

Sur la figure 16 on remarque que le décahydrate subsiste volontiers en équilibre métastable au-dessus de la température de la transition. Ceci souligne les difficultés que nous avons rencontrées pour la détermination de la température de la transition. Au cours d'un refroidissement ou d'un réchauffement, la réaction d'équilibre: solution saturée + dihydrate $\rightleftharpoons$ décahydrate, ne se manifeste pas à la température de la transition; mais en dessous quand on refroidit le mélange, ou bien au-dessus quand on réchauffe. L'analyse thermique ne nous permettant pas de préciser mieux qu'à deux ou trois degrés près, nous nous sommes alors adressé à la méthode suivante.

Tableau IV.

Tempé- ratures ° C	Concentrations en $5B_2O_3.Na_2O$ pour 100 de solution	Corps déposés
— 0,53	1,36	glace
— 0,91	2,68	»
— 1,24	3,94	»
— 1,70	5,8	glace + $5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$
0	6,0	$5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$
+ 13,5	8,6	»
20	10,7	»
35	15,9	»
50	22,7	»
59,6	27,45	»
70,8	33,7	»
80	38,8	»
85	41,9	»
90	45,5	»
93	47,3	»
96	49,0	»
99	50,9	»
100	51,8	($5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$ (+ $5B_2O_3.Na_2O.2H_2O$
102	53,5	$5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$ (métastable)
103	52,7	$5B_2O_3.Na_2O.2H_2O$
104,5	55,5	$5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$ (métastable)
107	54,3	$5B_2O_3.Na_2O.2H_2O$
107,5	54,5	»
108,3	54,8	»
109	55,0	»
109,6	55,3	»
(ébullition)		

Le mélange eau-pentaborate est agité à une température t pendant deux ou trois jours. On laisse alors refroidir et on suit la température. Si une recalescence se manifeste

on avait donc, à la température t , à faire à l'hydrate $2\text{H}_2\text{O}$. et on déduit que t est supérieur ou égal à la température de transition T . On recommence alors à la température: $t - 0,2^\circ$; et ainsi de suite. Nous avons obtenu de la sorte la température de transition $100^\circ \pm 0,5$.

§ 3. — Isothermes + 20 et + 35 du système ternaire: $\text{H}_2\text{O}-5\text{B}^2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}-\text{ClNa}$.

L'établissement de ces deux isothermes n'a présenté aucune difficulté. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V et les deux isothermes se trouvent représentées sur la figure 17.

On part d'une solution saturée de chlorure à laquelle on ajoute du pentaborate, et inversement d'une solution saturée de borate à laquelle on ajoute du chlorure; on ob-

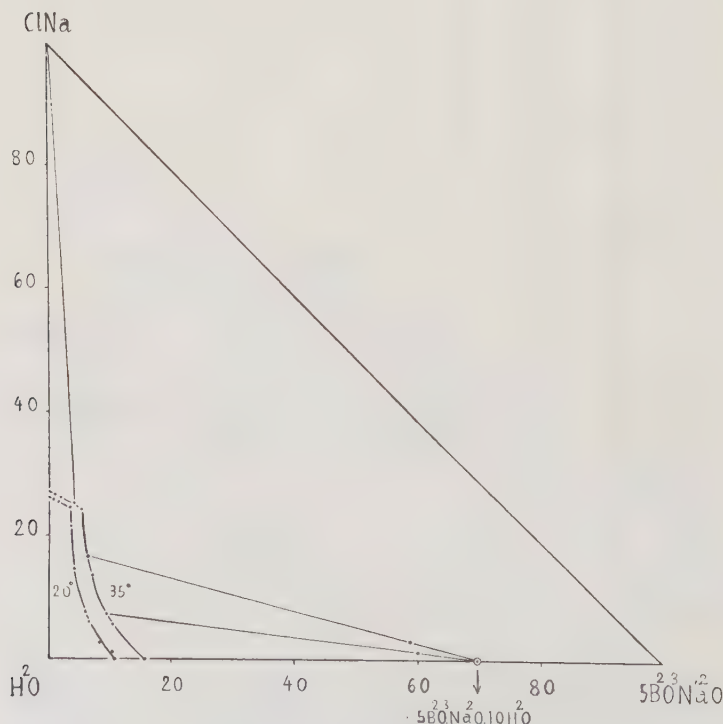


Fig. 17.

tient ainsi une seule et même solution dite « constante » qui représente la solution saturée en deux sels: le chlorure et le pentaborate décahydraté.

Quelques déterminations des phases solides ont été faites par la méthode dite des « restes » de Schreinmakers (28) dont le principe est fort bien connu. Les résultats nous ont démontré que l'isothermes 35° est constituée par deux branches qui correspondent aux deux sels mis en œuvres. Il n'y a pas de cristaux mixtes. Les deux branches se coupent et l'intersection constitue la solution « constante ».

§ 4. — Etude du système ternaire aux températures inférieures à $+20$

Nous n'avons cherché pour ces températures qu'à déterminer les points caractéristiques du diagramme ternaire. On connaît les points d'eutexie pour les deux systèmes binaires: $\text{H}_2\text{O}-\text{ClNa}$ ($-21,6^{\circ}$) et $\text{H}_2\text{O}-5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ($-1,7^{\circ}$). Nous avons recherché alors le point d'eutexie ternaire.

A ce point invariant (sous la pression atmosphérique) sont en équilibre avec la solution les trois phases solides suivantes: glace - chlorure de sodium bihydraté - pentaborate de sodium décahydraté; nous nous sommes adressé à l'analyse chimique d'une solution prélevée (*) lors de la fusion de l'eutectique, pour déterminer la composition.

Voici les coordonnées de ce point d'eutexie ternaire: — $22,7 \pm 0,2^{\circ}$, $22,4\%$ de ClNa , $0,70\%$ de $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

Le système binaire eau-chlorure de sodium a fait l'objet de nombreuses études notamment par Berkeley (30) par Meyerhoffer et Saunders (31) et par A. Chrétien (32).

A la température de $+0,15^{\circ}$ il y a la transition: solution saturée + chlorure anhydre $\rightleftharpoons$ chlorure hydraté.

L'addition de pentaborate de sodium abaisse la température de la transition. Quand la solution est saturée en borate la transition a pour valeur — $1,3 \pm 0,2^{\circ}$ ainsi que nous avons pu le constater par analyse thermique. A cette

(*) Ce prélèvement est réalisé avec une pipette munie à son orifice d'un filtre.

et la méthode des « ensembles » (*) de Cornec et Chrétien (33).

Pour fixer les idées disons de suite qu'à 100° certains mélanges mis à agiter ont demandé plus de huit jours pour atteindre l'équilibre stable.

Sur la figure 18 les droites « solution-ensemble » convergent sur le point figuratif de l'espèce chimique: $5B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 10H_2O$ quand les solutions se trouvent sur la branche BT. Pour la branche AT les droites convergent sur le point figuratif de l'espèce chimique $5B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2H_2O$. C'est d'ailleurs ainsi que nous avons pu déterminer la formule de ce dernier hydrate.

Nous avons analysé aussi quelques « restes », les résultats ont été les mêmes avec cependant un peu moins de précision, car le prélèvement du reste à 100° ne se fait pas sans une légère évaporation qui fausse un peu les résultats

(*) Cette méthode dite des « ensembles » consiste à porter sur le diagramme la composition globale du mélange mis en œuvre. On analyse ensuite la solution saturée quand l'équilibre a été atteint. On porte sur le diagramme ces deux points qui déterminent une droite « solution-ensemble ». Cette méthode n'est avantageuse que si le prélèvement correcte du « reste » présente des difficultés; par exemple à la température 100° on risque d'obtenir un reste partiellement évaporé.

Tableau V

Système ternaire $5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O}—\text{ClNa}—\text{H}^2\text{O}$
(Equilibres stables)

Iso-thermes	$5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O} \%$	$\text{ClNa} \%$	Phases solides
0°	1,1	25,6	$5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O}.1\text{OH}^2\text{O} + \text{ClNa}$
20°	10,31	0,97	$5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O}.1\text{OH}^2\text{O}$
	8,34	2,84	»
	6,77	6,17	»
	6,12	7,09	»
	4,5	14,8	»
	3,85	21,75	»
	3,52	24,92	$5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O}.1\text{OH}^2\text{O} + \text{ClNa}$
	1,52	25,7	ClNa
	0,85	26,04	»
35°	10,48	5,95	$5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O}.1\text{OH}^2\text{O}$
	9,60	7,35	»
	7,26	13,84	»
	6,68	16,80	»
	5,50	24,29	$5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O}.1\text{OH}^2\text{O} + \text{ClNa}$
	4,07	25,02	ClNa
	1,65	25,89	»
	0,98	26,18	»
70°	25,7	6,2	$5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O}.1\text{OH}^2\text{O} +$
	24,3	7,25	»
	22,7	9,5	»
	21,6	11,1	»
	20,2	12,7	»
	19,2	14,8	$5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O}.2\text{H}^2\text{O} + 5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O}.10\text{H}^2\text{O}$
	15,6	17,5	$5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O}.2\text{H}^2\text{O}$
	14,8	18,2	»
	13,3	20,1	»
	11,9	21,0	»
	11,6	21,9	$5\text{B}^2\text{O}^3.\text{Na}^2\text{O}.2\text{H}^2\text{O} + \text{ClNa}$
	4,6	25,1	ClNa
	7,8	23,8	»

Iso-thermes	$5B^2O^3 \cdot Na^2O$ %	ClNa %	Phases solides
80°	35,3	2,8	$5B^2O^3 \cdot Na^2O \cdot 10H^2O$
	33,2	4,8	»
	29,1	8,6	$5B^2O^3 \cdot Na^2O \cdot 2H^2O + 5B^2O^3 \cdot Na^2O \cdot 10H^2O$
	26,5	10,5	$5B^2O^3 \cdot Na^2O \cdot 2H^2O$
	22,6	13,8	»
	17,1	18,9	»
	15,2	20,5	$5B^2O^3 \cdot Na^2O \cdot 2H^2O + ClNa$
	10,44	22,8	ClNa
	4,2	25,6	»
93°	44,2	2,1	$5B^2O^3 \cdot Na^2O \cdot 2H^2O + 5B^2O^3 \cdot Na^2O \cdot 10H^2O$
	42,1	3,1	$5B^2O^3 \cdot Na^2O \cdot 2H^2O$
	34,0	7,3	»
	25,5	13,4	»
	19,0	19,1	$5B^2O^3 \cdot Na^2O \cdot 2H^2O + ClNa$
	13,7	21,6	ClNa
	5,6	25,6	»
100°	43,3	3,5	$5B^2O^3 \cdot Na^2O \cdot 2H^2O$
	42,1	4,2	»
	35,1	8,26	»
	30,1	11,50	»
	28,4	13,1	»
	25,8	15,1	»
	24,9	16,35	»
	24,2	17,2	$5B^2O^3 \cdot Na^2O \cdot 2H^2O + ClNa$
	16,4	20,6	ClNa
	7,1	25,0	»

§ 6. — Intervalle de température 35°—100°.

Dans cet intervalle nous avons dressé plusieurs isothermes 70°, 80° et 93°. A ces trois températures les isothermes, pour l'équilibre stable, comportent chacune trois branches: celle relative aux solutions saturées en chlorure, celle relative aux solutions saturées en pentaborate bihydraté

et enfin celle relative aux solutions saturées en borate décahydraté.

L'isotherme 70° a fait l'objet d'une étude attentive, principalement dans le but de déterminer la composition de la solution en équilibre avec les deux phases solides: pentaborate décahydraté et pentaborate bihydraté. La figure

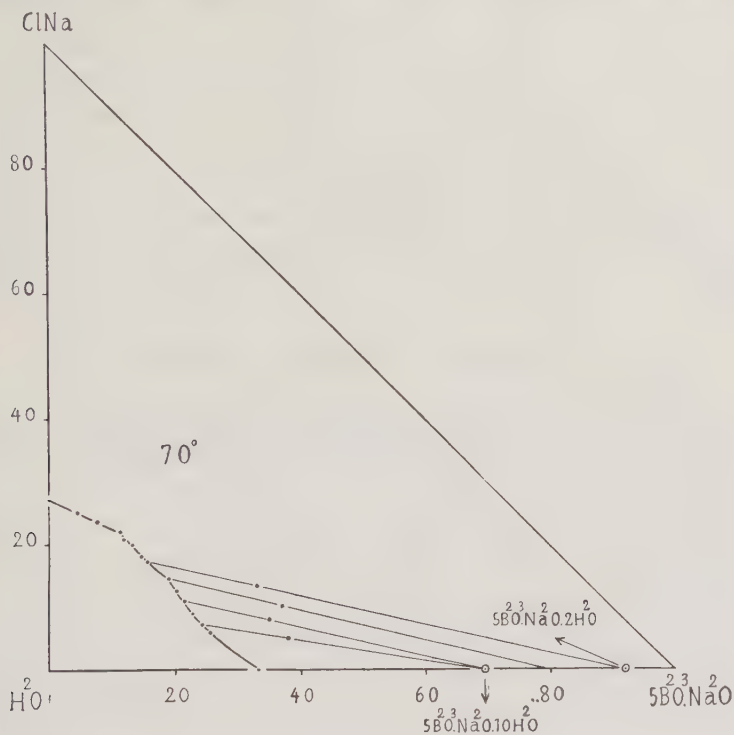


Fig. 20.

20 donne l'allure de cette isotherme et la répartition des lignes « solution-ensemble ». Les compositions des solutions saturées sont indiquées dans le tableau V.

Ici encore des équilibres métastables tenaces nous ont fort gêné pour l'établissement de la branche qui correspond aux solutions saturées en borate bihydraté.

Pour les isothermes 80° et 93° (résultats dans le tableau V), nous avons rencontré les mêmes difficultés et nous avons dû nous contenter de déterminer les solutions saturées à la fois en borate $10\text{H}_2\text{O}$ et en borate $2\text{H}_2\text{O}$ par

l'intersection des deux branches correspondant aux deux hydrates.

La transition:

Solution saturée + $5B^2O_3.Na^2O.2H_2O \rightleftharpoons 5B^2O_3Na^2O.1OH_2O$
s'abaisse notablement quand on ajoute du chlorure de sodium, depuis $+100^\circ$ jusqu'à $+55^\circ$. A cette dernière température, il y a une phase solide de plus, le chlorure de sodium. Pour la détermination de cette température, où trois phases solides coexistent donc avec la solution saturée, l'analyse thermique n'a pu nous fournir aucun renseignement certain en dépit de nombreux efforts. Nous nous sommes alors contenté d'une extrapolation graphique d'après les résultats des mesures de solubilité. Nous avons ainsi obtenu $+55^\circ$ avec une incertitude qui atteint facilement 3 à 5 degrés.

§ 7. — Diagramme d'ensemble.

La figure 21 donne une représentation d'ensemble des équilibres stables pour toutes les températures allant jus-

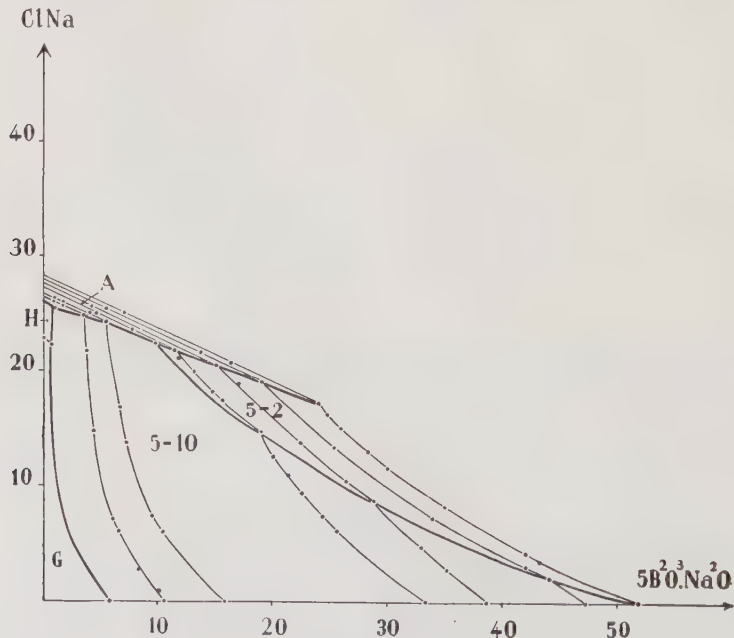


Fig. 21.

qu'à 100°. La surface de cristallisation est projetée orthogonalement sur le plan des concentrations.

Les différentes isothermes (traits fins) se projettent en vraie grandeur. On distingue cinq nappes qui correspondent aux cinq phases solides suivantes: glace (G), chlorure hydraté (H), chlorure anhydre (A), pentaborate décahydraté (5-10) et pentaborate bihydraté (5-2).

Ce diagramme peut permettre de résoudre tout problème qui fait intervenir l'eau, le chlorure et le pentaborate de sodium.

Comme on peut le voir sur le diagramme de la figure 21 entre la température de +100° et de —1,3, tout refroidissement d'une solution saturée en chlorure et en pentaborate amènera le dépôt de pentaborate pur.

§ 8. —Appendice.

Notre étude montre la possibilité de réaliser une fabrication de pentaborate de sodium de la manière suivante. Le chlorure de sodium est traité vers 200 ou 300° par l'acide borique. Il faut amener de la vapeur d'eau sur le mélange. Le chlorure doit être en excès (une ou deux molécules contre une d'acide borique). On recueille de l'acide chlorhydrique qui peut être séparé de la majeure partie de l'acide borique sublimé au moyen de chambres de condensation. Le produit de la réaction (mélange de pentaborate et de chlorure) est traité par une eau mère chaude qui ne dissout que le borate. Par refroidissement la saumure dépose le pentaborate pur et l'eau mère reheuffée sert à nouveau. Le diagramme polythermique représenté par la figure 21 permet de résoudre quantitativement les problèmes qui peuvent se poser au sujet du traitement par l'eau des mélanges de chlorure et de pentaborate de sodium.

On peut se demander quel intérêt industriel présente le pentaborate de sodium. Ce composé peut servir, par exemple à la préparation du pentaborate de potassium au moyen de la réaction de double décomposition dans l'eau:

$$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 2\text{ClK} \longrightarrow 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} + 2\text{ClNa}.$$

Quant au pentaborate de potassium, son utilisation peut être envisagée pour obtenir certains composés du potassium comme la potasse caustique, le nitrate ou le phosphate. On peut consulter à ce sujet certains brevets qui ont été pris récemment par la Société d'Etude pour la fabrication et l'emploi des engrais chimiques (9)

RESUME ET CONCLUSIONS

I. — Quand on fait agir l'acide borique sur les chlorures ou les nitrates des métaux il y a, en général, si la température dépasse 110 ou 120°, déplacement de l'acide du sel et il se forme un borate.

On entraîne par un courant de vapeur d'eau l'acide déplacé, on le recueille et par titrage on peut suivre la réaction et identifier ainsi le borate qui se forme.

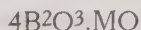
Cette méthode de travail a déjà été appliquée par Hackspill, Rollet et Andrès (6 et 7). Ces auteurs se sont limités d'ailleurs aux chlorures et nitrates alcalins.

Notre but était primitivement d'étendre cette méthode à l'étude de l'action de l'acide borique sur les chlorures et les nitrates d'un grand nombre de métaux. Mais beaucoup de sels sont à chaud décomposés par la vapeur d'eau seule. Quand ce phénomène d'hydrolyse est déjà perceptible vers 150° il faut souvent renoncer à appliquer la méthode de travail décrite, car il serait difficile sinon impossible de faire la part de ce qui revient à l'action de l'acide borique et de ce qui revient à l'hydrolyse seule.

C'est ainsi que nous avons dû limiter nos expériences aux chlorures et nitrates alcalino-terreux, au nitrate d'argent et au chlorure de plomb.

Nous avons tout d'abord repris l'étude de l'action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates de potassium et de sodium. Nos résultats vérifient ceux d'Andrès. (8). Nous avons cependant précisé les conditions d'attaque du chlorure de sodium par l'acide borique, et constaté que l'hydrolyse vers 500° par la vapeur d'eau, décompose le pentaborate au delà de la composition du monoborate.

Nous avons abordé ensuite les chlorures et nitrates alcalino-terreux (Ba-Sr-Ca). Il se forme des tétraborates



(M représentant le symbole d'un métal alcalino-terreux). Cette famille de borates alcalino-terreux nous semble bien

n'avoir pas encore été caractérisée avec netteté, à l'exception toutefois du tétraborate de baryum mis en évidence par de Carli dans le système binaire: B_2O_3-BaO .

Les tétraborates sont décomposés par hydrolyse par la vapeur d'eau. Cette décomposition, faible vers 250° avec le borate de baryum, devient de plus en plus importante quand on passe au strontium puis au calcium.

L'étude de l'action de l'acide borique sur le nitrate d'argent nous a montré la formation d'un diborate: $2B_2O_3.Ag_2O$. Ce corps a déjà été signalé par Rollet (18) qui l'obtint par voie humide.

Le chlorure de plomb nous a conduit au monoborate: $B_2O_3.PbO$. Nous avons été incité à rechercher s'il ne se forme pas un chloroborate de plomb, puis si d'autres halogéno-borates existent. Une méthode physico-chimique (les conductibilités) et l'analyse chimique nous ont permis de caractériser la formation au sein de l'eau du chloroborate de plomb, que Herapath (19) a d'ailleurs déjà signalé:



et nous avons isolé en outre un bromo-et un iodoborate nouveaux:



II. — Nous avons étudié le système binaire: eau — pentaborate de sodium dans tout l'intervalle de température accessible sous la pression atmosphérique. Nous avons déterminé l'eutectique glace-sel et identifié un point de transition: solution saturée + $5B_2O_3.Na_2O.2H_2O \rightleftharpoons 5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$. L'hydrate à $2H_2O$ est nouveau.

Nous avons déterminé les phénomènes d'équilibre qui peuvent se produire dans le système ternaire: eau-pentaborate de sodium-chlorure de sodium, dans l'intervalle de température allant du point d'eutexie ternaire (glace-chlorure hydraté de sodium-pentaborate décahydraté de sodium) jusqu'à 100° .

Les équilibres stables font intervenir dans la partie étudiée cinq phases solides qui sont la glace, le chlorure de sodium hydraté, le chlorure anhydre, le pentaborate déca-

hydraté, le pentaborate bihydraté. Il n'y a pas de cristaux mixtes.

Une solution saturée de chlorure et de pentaborate existe entre la température du point d'eutexie ternaire ($-22^{\circ},7$) et 100° . Cette solution dépose le chlorure hydraté au-dessous de $-1,3^{\circ}$ et le chlorure anhydre au-dessus. Elle dépose le pentaborate décahydraté au-dessous de 55° et le bihydraté au-dessus.

A partir de $-1,3^{\circ}$, quand la température s'élève la concentration en chlorure de la solution saturée de chlorure et de borate, diminue, alors que la concentration en borate augmente. Aussi par refroidissement d'une solution saturée des deux sels, du pentaborate se dépose pur.

Au-dessus de 55° on peut avoir affaire à des équilibres métastables assez tenaces, qui font intervenir principalement le pentaborate décahydraté comme phase solide.

Cette étude montre qu'il est possible, sans faire intervenir d'évaporation, d'effectuer une séparation complète du pentaborate et du chlorure de sodium, par exemple dans le cas du mélange que donne l'action à chaud de l'acide borique sur le chlorure de sodium en excès.

L'étude de ce système ternaire doit servir d'amorce à l'étude de la réaction de double décomposition:



Ces quatre sels en présence d'eau constituent un système d'ordre quatre.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) TATE. — Quart. J. Chem. Soc. **12** p. 160 (1860).
- (2) DIMITRIO SCHMID. — Brev. Ital. 16 Luglio 1875.
vol. 16, N° 142.
- (3) WARREN. — Chem. News **67** p. 244 (1893).
- (4) MENDINI. — Bollet. Chim. farmac. **34** p. 705
(1895).
- (5) LEVI et CASTELLANI. — Gazz. Chim. Ital. **40** I.
p. 138 (1910).
LEVI et GARAVINI. — Gazz. Chim. Ital. **41** I.
p. 157 (1911).
- (6) HACKSPILL, ROLLET et ANDRES. — C. R. **192**
p. 48 (1931).
- (7) ANDRES. — Thèse Strasbourg, Série U, N° 85
p. 14 (1931).
- (8) ROLLET et ANDRES. — Bull. Soc. Chim. **49**
p. 1065 (1931).
- (9) B. Fr. — 711,220; U. S. P. 1,892,341; B. Esp.
121,225; B. Holl. 30,580; B. Ital. 295,356; B.
Polon. 17,885; D.R.P. 539,705; 557,725; 562,005.
- (10) LE CHATELIER. — C. R. **99** p. 275 (1884).
- (11) OUVRARD. — C.R. **141** p. 351 (1905) et **142** p. 281
(1906).
- (12) QUERTLER. — Zeit. anorg. allg. Chem. **40** p. 343
(1904).
- (13) DE CARLI. — Att. Accad. Lincei (6) **5** p. 41
(1927).
- (14) LAURENT. — C. R. **6** p. 33 (1850).
- (15) DITTE. — C. R. **96** p. 1663 (1883).
Ann. Chim. Phys. (5) **30** p. 248 (1883).
- (16) SBORGI. — Att. Accad. Lincei (6) **22** p. 789 (1913)
et **23** p. 854 (1914).
- (17) PENG CHUNG-MING. — C. R. **197** p. 153 (1933).

- (18) ROLLET. — C. R. **191** p. 488 (1930).
 - (19) HERAPATH. — Phil. Mag. (3) **34** p. 375 (1849).
 - (20) ROLLET et PENG CHUNG-MING. — C. R. **196** p. 1669 (1933).
 - (21) DUTOIT. — J. Chim. Phys. **8** p. 12 (1910).
 - (22) Mme DEMASSIEUX. — C. R. **189** p. 333 et p. 428 (1929).
 - (23) HACKSPILL et STEMPFEL. — C. R. 8^e Congrès Chim. Ind. p. 151 (1928).
 - (24) LAUFFENBURGER. — Thèse Strasbourg, Série U. N° 98.
 - (25) SBORGI et CESARANI. — Proc. verb. Soc. Toscana Sci. Nat. **30** (1921) N. 4.
 - (26) ROSENHEIM et LEYSER. — Zeit. anorg. allg. Chem. **119** p. 12 (1921).
 - (27) DUKELSKI. — Zeit anorg. allg. Chem. **50** p. 38 (1906).
 - (28) SBORGI et AMELOTTI. — Gazz. Chim. Ital. **60** p. 488 (1930).
SBORGI et MECACCI. — Att. Accad. Lincei (5) **24** p. 443 (1915).
SBORGI et LOPEZ. — Att. Soc. Toscana. sci. Nat. **35** (1926).
 - (29) SCHREINEMAKERS. — Z. Physik. Chem. **11** p. 76 (1893).
 - (30) BERKELEY. — Phil. Trans. Roy. Soc. London **203** p. 211 (1904).
 - (31) MEYERHOFFER et SAUNDERS. — Z. Physik. Chem. **28** p. 453 (1899).
 - (32) A. CHRETIEN. — Ann. Chim. **12** p. 9 (1929).
 - (33) A. CHRETIEN. — Thèse Paris, Série A. No. 1195 p. 23 (1929).
-

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

**L'hydrogène atomique
et ses applications**

Vu et approuvé :

Paris, le 10 novembre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY.

DEUXIEME THESE

Propositions énoncées par la Faculté

L'hydrogène atomique

et ses applications

Imprimerie des Editions Argentoratum

Strasbourg

1934
